

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.⁷

C08J 5/18

C08J 7/04

C08G 63/16

C08G 63/181

(11) 공개번호

10-2005-0045869

(43) 공개일자

2005년05월17일

(21) 출원번호 10-2004-0091075
 (22) 출원일자 2004년11월09일

(30) 우선권주장 10352431.2 2003년11월10일 독일(DE)

(71) 출원인 미쓰비시 폴리에스테르 필름 지엠비에치
 독일, 디-65203 비스바덴, 라인가우스트라쎄 190-196
 (72) 발명자 페이퍼헤르버트
 독일 마인츠 D-55126 투에링거스트라쎄 26
 잔센스바르트
 독일 비스바덴 D-65189 보덴스테트스트라쎄 10
 힐커트고트프리드
 독일 사울하임 D-55291 슈에첸스트라쎄 12
 콘라드매트히아스
 독일 호프하임 D-65719 암 위커바흐 33

(74) 대리인 황이남

심사청구 : 없음

(54) 자기환기특성을 가진 필러블 폴리에스테르 필름, 그 제조공정 및 그 용도

요약

본 발명은 기저층(B)과, APET/CPET 및 CPET로부터 필러블한 열시일성 외층(A)를 함유하며, 상기 외층(A)는

a) 80~98중량%의 폴리에스테르 및

b) (외층(A)의 질량을 기초로) 2~10중량%의 중간 입자 직경(d_{50})이 3~12 μm 인 무기 및/또는 유기 입자로 구성되며, 여기서,

c) 상기 폴리에스테르는 적어도 하나 이상의 방향족 디카르복시산으로부터 유래된 유니트 12~89몰% 및 적어도 하나 이상의 지방족 디카르복시산으로부터 유래된 유니트 11~88몰%로 구성되고, 상기 디카르복시산의 합은 100몰%를 이루도록 구성되며,

d) 입자 직경(d_{50}) 및 외층(A)의 층두께(d_A)로 부터 계산된 비율이 1.5보다 같거나 크며,

필름의 수축율은 15분간 100°C에서 측정하여 적어도 일방향으로 5%를 초과하는 공압출, 이축배향 폴리에스테르 필름을 제공하며, 상기 폴리에스테르 필름은 자기환기 특성으로 인해 APET/CPET 또는 CPET 트레이용 리드필름으로서 특히 유용하다.

대표도

도 1

색인어

자기환기, 공압출, 열시일성 필러블 폴리에스테르 필름.

명세서

도면의 간단한 설명

도1은 예비저장 음식이 함유되고 트레이로부터 필러블한 필름을 갖는 APET/CPET 트레이를 도시한 것이다.

도2는 인장강도 측정기구에서 필러블 필름 및 APET/CPET 트레이의 스트립의 배열을 도시한 것이다.

도3a는 웰더블 작용을 갖는 필름의 브레이크 다이아그램에서의 인장 강도를 도시한 것이다.

도3b는 필러블 작용을 갖는 필름의 브레이크 다이아그램에서의 인장 강도를 도시한 것이다.

도4는 웰더블 및 필러블 작용을 갖는 필름의 브레이크 운동에서의 인장 강도를 도시한 것이다.

도5는 시일링 온도(°C)와 필링력(N/15mm)의 연관관계를 도시한 것이다.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 기저층(B) 및 상기 기저층(B)에 도포된 적어도 하나 이상의 외층(A)을 갖는 공압출, 필러블, 및 이축배향 폴리에스테르 필름에 관한 것이다. 상기 외층(A)은 열시일성이 있으며, 특히 PET 트레이에 대해 중간정도의 필특성(peelability)을 가질 것이 요구된다. 뿐만 아니라, 상기 필름은 자기환기(self-venting)의 특성을 가지고 있다. 상기 열시일성 필러블 외층(A)은 방향족 혹은 지방족 산 및 지방족 디올을 기재로 한 폴리에스테르로 이루어진다. 또한, 상기 외층(A)은 입자를 함유한다. 본 발명은 또한 상기 필름의 제조방법 및 그 용도에 관한 것이다.

예비저장 음식들(readily-prepared meals)이, 현재 유럽에서는 두자리수의 성장률을 기록하고 있다. 미리 준비된 식사는 제조 후에 트레이로 옮겨진다. (도1 참조) 트레이의 가장자리에 열시일된 필름은 상기 포장을 시일하여 외부 환경으로부터 예비저장 음식들을 보호한다. 예비저장 음식들은 예를 들면, 전자렌지에서의 가열, 일반 오븐에서의 가열 혹은 전자렌지 및 일반 오븐에서의 가열에 적합하다. 후자의 경우, 예비저장 음식 및 상기 포장은 "이중 오븐성(dual ovenable)" (= 전자렌지와 통상의 오븐에서의 적합성)이 있어야만 한다. 일반 오븐에서 사용하는 온도(220°C 이하) 때문에, 이는 특히 포장재에 높은 요구성을 갖는다. (트레이 및 리드 필름)

트레이와 리드필름 모두, 선택된 재료들만이 이중오븐성 용도로 고려될 수 있다. 트레이에 사용되는 통상의 재료들로는 CPET(crystalline PET)의 경우, 알루미늄, PET 혹은 PET 필름이 도포된 판지 등이 있다. CPET로 제조된 트레이(도 1a 참조)의 경우, 일반적으로 착색된, 즉 입자들로 채워진, 두꺼운 투명 CPET 층은 일반 오븐에서의 비교적 높은 온도에서도 트레이의 안정성을 갖는다. APET/CPET 트레이(도 1b 참조)는 외부로는 CPET층으로 구성되고, 내부로는 예비저장 음식을 향하도록 APET 층으로 구성된다.

일반적으로 착색된, 즉 입자들로 채워진, 두꺼운 투명 CPET 층은 트레이에 안정성을 부여한다. 이에 반하여, 무정형의 PET는 필연적으로 트레이로의 필름의 접착성을 향상시킨다. PET= 폴리에틸렌테레프탈레이트, APET= 무정형 PET, CPET= 투명 PET.

이중오븐성의 용도로, 리드필름에 사용되는 재료로는 220°C에서 충분히 입체적으로 안정하고 고형인 PET가 일반적이며, PP 또는 PE 같은 재료들은 낮은 융점으로 인해 애초에 제외하였다. 리드 필름의 요구조건은 이축배향 폴리에스테르 필름에 의해 최고로 달성된다.

예비저장 음식들을 오븐에서 제조할 때, 상기 폴리에스테르 필름은 가열 직전 혹은 가열 직후에 트레이로부터 손으로 제거한다. 이 경우, 폴리에스테르 필름은 절대 찢어지기 시작하거나, 계속하여 찢어지거나 또는 벗겨져서는 아니된다. 찢어지거나 혹은 찢어져 분리됨이 없이, 트레이로부터 필름이 제거되어지는 것을 식품산업에서는 필링(peeling)이라 부른다. 따라서, 상기 폴리에스테르 필름은 열시일성 뿐 아니라 특히 필러블 특성도 가져야만 한다. 주어진 재료와 주어진 필름 전체 두께에 대하여, 필름의 필특성은 주로 트레이에 시일된 필름의 표면층의 특성에 의해 결정된다.

필름의 필특성은 신장 특성을 갖는 시험기(예를 들면, Zwick, 독일)를 사용하여 실험실에서 비교적 쉽게 측정될 수 있다.(도2 참조) 이 시험에서, 폭이 15mm이고 길이가 약 50mm인 2개의 스트립을 먼저 폴리에스테르 필름과 트레이로부터 잘라내어 함께 시일시킨다. 시일된 스트립을 도2에서 보여지는 것과 같이, 상기 시험기의 클립 내로 조여진다. 상부 클립에서 조여진 필름과 트레이 스트립 간의 "각도"는 180°이다. 이 시험에서, 시험기의 클립들은 200mm/분의 속도로 이동하며 가장 바람직한 경우에는, 필름이 트레이로부터 완전히 제거된다.(ASTM-D 3330에 기초)

이 시험에서, 특징은 실질적으로 2개의 다른 기구들 사이에서 인출된다는 점이다.

첫번째 경우, 풀링 단계(pulling procedure) 동안 장력을 최대까지 급속히 증가한 후 다시 0까지 바로 떨어진다.(도3a 참조) 최대의 힘이 얻어졌을 때, 상기 필름은 찢어지기 시작하거나 혹은 트레이로부터의 박리 전에 떨어져, 그 결과 그 힘이

즉시 0으로 떨어진다. 이 경우 상기 필름은 파괴되었기 때문에 필러블하지 않다. 필름의 움직임은 트레이에 일종의 "용접(welding)"으로 표시될 수 있다. 트레이에서 제거됨으로서 필름이 파괴되면 가위나 칼과 같은 기구 없이는 상기 포장을 개봉하기 어렵기 때문에 바람직하지 못하다.

반대로, 필러블 필름은 장력 또는 필링력이 소정의 값까지 올라갔을 때(즉, 소정의 정체상태(plateau)까지 올라갔을 때) 엔진 후 상기 2개의 스트립이 서로 시일된 거리 이상에 대해서 거의 일정하게 유지된다.(도3b 참조) 이 경우, 상기 필름은 찢어지지 않아 원하는 대로 낮은 힘으로도 트레이에서 떨어질 수 있다.

필링력의 크기는 시일 층(A)에 사용된 중합체에 의해 주로 측정된다.(도4 참조, 중합체 1 및 중합체 2) 또한, 필링력의 크기는 특히 가해진 열시일 온도에 따른다. 상기 필팅력은 일반적으로 열시일 온도와 함께 증가한다. 열시일 온도가 증가하면, 상기 시일층이 필특성을 잃어버릴 위험률이 증가한다. 달리 말하면, 낮은 열시일 온도가 적용될 경우에 필러블한 필름은 충분히 높은 열시일 온도가 적용되는 경우에는 이러한 특성을 상실한다.

이 움직임은 도4의 중합체 1에서 도시된 특성들이 보여지는 중합체의 경우, 예견될 수 있다. 일반적으로 발생하지만 응용신에 바람직하지 않으므로 이런 움직임은 시일층을 고안할 때 고려해야 한다. 바람직한 필특성의 손실 없이 충분히 낮은 온도 범위 내에서 필름을 열시일 할 수 있어야만 한다.(도4의 중합체 2 참조) 상기의 온도 범위는 일반적으로는 150~220°C이며, 바람직하게는 150~200°C, 보다 바람직하게는 150~190°C이다.

예비저장 식품이 가열되면, 수증기는 음식물로부터 음식과 필름 사이 공간으로 이동한다. 필름이나 트레이는 측정될 수 없는 시점에서 사전에 터져버릴 수 있기 때문에 수증기는 가열하는 동안에 환기되어져야 한다. 이를 방지하기 위해서 가열하기 이전에 필름은 천공되어져야만 한다. 하지만, 소비자는 종종 이것을 하지 않거나, 잊어버린다. 따라서, 가열 전에 필름을 천공할 필요가 없는 폴리에스테르 필름(자기환기 특성을 가진 필름)을 제공하는 것이 바람직하다.

열시일성 필러블 층은 종래의 기술에 따라 일반적으로 오프라인의 방법(예를 들면, 필름의 제조 후에 추가 공정의 단계에서)으로 폴리에스테르 필름에 도포된다. 이 방법은 통상의 방법에 의해 "표준 폴리에스테르 필름"을 제조한다. 이 방법에 의해 제조된 폴리에스테르 필름을 추가의 공정 단계로서 열시일성 필러블 층으로 코팅장치를 이용하여 오프라인에서 도포한다. 이 공정에서, 상기 열시일성 필러블 중합체는 유기 용매에서 용해된다. 최종 용액은 적절한 도포 방법(나이프 도포기, 패턴화된 롤러, 다이)에 의해 필름에 적용된다. 하류 건조 오븐에서, 상기 용매를 증발시키면 고형층으로서 필름에 필러블 중합체가 남는다.

이러한 시일층의 오프라인 도포는 몇몇 이유로 상대적으로 비싸다. 첫째로는, 상기 필름은 특정 기계에서의 분리된 단계에서 도포되어야만 하고, 둘째로는 사용된 공기를 통한 대기 오염을 최소화하기 위해 증발된 용매를 다시 응축해서 재사용해야만 하는 점이다. 또한 셋째로는, 도포시에 잔류 용매의 함량이 매우 낮게 하기 위해서는 복잡한 조절이 요구된다는 점이다.

또한, 경제적 공정에서는, 상기 용매는 특히 건조단계를 무제한 둘 수 없기 때문에 건조시에 상기 도포(코팅)에서 완전하게 제거될 수 없다. 코팅에 남아있는 용매의 잔량들은 트레이에 놓여진 필름을 통해 음식 속으로 이동하고 이들은 음식의 맛을 손상시킬 수 있으며, 심지어는 소비자의 건강을 해칠 수도 있다.

오프라인에서 제조된 다양한 필러블 열시일성 폴리에스테르 필름은 시장에서 제공되어진다. 상기 폴리에스테르 필름은 그들의 구조와 외층(A)의 조성이 각각 다르다. 그들의(필팅) 특성에 따라서, 용도 또한 다르다. 통상적으로, 필름들은 그 필름의 용도의 관점에 따라 쉬운 필특성(쉬운 필), 중간 필특성(중간 필), 강하고 튼튼한 필특성(강한 필)을 갖는 필름들로 나눈다. 이들 필름들 간에 실질적으로 측정할 수 있는 눈에 띠는 특성은 도3b에 따르는 필팅력(peeling force)의 크기이다. 이에 따른 구분은 다음과 같다.

쉬운 필특성(쉬운 필) 스트립 폭 15mm 당 1~4N 정도의 필팅력

중간 필특성(중간 필) 스트립 폭 15mm 당 3~8N 정도의 필팅력

강하고 특특한 필능력(강한 필) 스트립 폭 15mm 당 5N 이상의 필팅력

가열시 자기환기특성을 가지는 필러블 필름은 종래기술에 이미 공지되어 있다.

WO 02/26493는 한측면에 시일성 및 필러블 층이 적용되고, 수축가능한 필름이 다른 측면에 적층된 기질필름으로 구성된 폴리머 필름적층물을 기술하고 있다. 수축가능한 필름은 온도범위 55~100°C 사이에서 10~80%의 수축률을 가지며, 필름의 MD 대 TD의 수축률의 비가 1:1 내지 10:1이다. 적층공정의 복잡성으로 인해 시장에서 용액은 상대적으로 고가의 비용이 소요된다. 뿐만 아니라, 과도한 수축의 경우 또는 과도한 수축과 관련된 과도하게 강한 시일 시임(seal seam)의 경우에는 가열하는 동안에 트레이가 뒤틀리고, 오븐에서 인출하는 경우 변형될 우려가 있다.

또한, 시일성 PET 필름은 이미 알려져 있다.

EP-A-0 035 835 호에는 평균 입자 크기가 시일층의 두께를 초과하는 입자들이 시일층에 침가되어 권취 및 제조 특성을 향상시키는 공압출 시일성 폴리에스테르 필름이 기재되어 있다. 상기 시일링 필름층의 중합체는 실질적으로 방향족 디카르복시산과 지방족 디올을 기재로 하는 폴리에스테르 공중합체이다. 미립자로 된 침가제는 로울(rolls) 및 가이드(guide)에 필름의 바람직하지 않은 블록킹 및 부착을 막는 표면돌기를 형성한다. 그러나 상기 시일층보다 큰 입자 직경을 갖는 입자들의 선택은 필름의 시일링 특성을 손상시킨다. 또한 필름의 시일링 온도 범위에 대한 어떠한 정보도 상기 문헌에는 기재되어 있지 않다. 상기 시일 시임 강도는 140°C에서 측정되었고, 그 범위는 63~120 N/m(0.97~1.8N/필름폭 15 mm에 해당)이다. 또한 상기 서류에는 APET/CPET 또는 CPET로 제조된 트레이에 대한 필름의 필팅 특성에 대한 어떠한 언급도 없다.

EP-A-0 379 190 호에는 폴리에스테르로 제조된 운반 필름층과 적어도 하나 이상의 폴리에스테르 조성으로 제조된 시일링 필름층으로 구성된 공압출 이축배향 폴리에스테르에 대해 기재되어 있다. 상기 시일링 필름층은 지방족 및 방향족 디카르복시산과 또한 지방족 디올로 이루어질 수 있다. 상기 시일링 필름층의 중합체는 2개의 다른 폴리에스테르 A 및 B를 포함하며, 이들중 적어도 하나(폴리에스테르 B)는 지방족 디카르복시산 및/또는 지방족 디올을 함유한다. 각각 서로 직면하고 서로 합쳐진(핀 시일링) 2개의 시일링 필름층 사이에서 측정된 시일링 에너지는 $400\text{g}_{\text{force}} \cdot \text{cm}/15\text{mm}$ 이상($= 4\text{N} \cdot \text{cm}/15\text{mm}$ 이상)이고, 상기 시일링 필름층은 폴리에스테르에서 불용성인 무기 및/또는 유기의 미세한 입자들로 구성될 수 있다. 이 경우, 상기 미세한 입자들은 시일링 필름층의 총중량을 기초로 0.1~5중량%의 양으로 존재한다. EP-A-0 379 190 호의 실시예에서, 사용된 모든 유기입자들은 최대량 0.3중량%로 사용되었다. 상기 필름이 그 자체(즉 시일링 필름층에 대한 시일링 필름층의) 우수한 필링 특성(필링 다이아그램에서의 정체상태를 갖는, [상기 참조])을 갖을 지라도, 여기에도 APET/CPET 및 CPET로 제조된 트레이에 대한 필름의 필링 특성에 대한 어떠한 정보도 없다. 특히, 이 발명에서의 필름은 그 제조능과 가공 특성에서의 개선을 필요로 한다.(원료 자체가 부착의 경향을 갖는다.)

WO A-96/19333 호에는 필러블 필름을 제조하는 방법, 이 중에서도 폴리에스테르 필름에 열시일성 필러블 층을 인라인 도포하는 방법에 대해 기재되어 있다. 이 방법에서는, 비교적 적은 양의 유기 용매가 사용된다. 열시일성 필러블 층은 a) 방향족 디카르복시산 40~90몰%, b) 지방족 디카르복시산 10~60몰%, c) 자유산기(free acid group) 또는 그 염을 함유한 디카르복시산 0.1~10몰%, d) 2~12개의 탄소 원자를 함유한 글리콜 40~90몰%, e) 폴리알킬디올 10~60몰%를 포함한다. 상기 코팅은 수성분산 혹은 유기 용매를 10중량%까지 함유하는 용액으로부터 필름에 도포된다. 상기 방법은 사용될 수 있는 중합체와 열시일성, 필러블 층을 얻을 수 있는 층 두께에 대해 제한이 있다. 최대 사용가능한 층두께는 $0.5\mu\text{m}$ 로 명시되어 있고, 최대 시일 시임 강도는 $500\sim 600\text{g}/25\text{mm}^2$ 또는 필름 폭 당 $[(500\sim 600)/170]\text{N}/15\text{mm}$ 로 낫다.

WO 02/059186 A1 호에는 필러블 필름을 제조하는 방법이 기재되어 있고, 여기서 열시일성 필러블 층은 폴리에스테르 필름에 인라인으로 유사하게 적용된다. 필름은 흰색 또는 투명할 수 있다. 이 경우, 용융-코팅(melt-coating)이 사용되며, 열시일, 필러블 중합체가 도포된 중방향으로 연신된 필름이 바람직하다. 상기 열시일성, 필러블 중합체는 방향족 및 지방족 산, 그리고 또한 지방족 디올을 기재로 한 폴리에스테르를 함유한다. 실시예에 기재된 공중합체는 유리전이 온도가 -10°C 이하이고, 이러한 공중합 에스테르는 너무 부드럽기 때문에, 통상의 로울 연신 방법으로 배향할 수 없다.(로울에 부착) 상기 열시일성 필러블 층의 두께는 $8\mu\text{m}$ 미만이다. WO 02/059186 A1 호에서, 자체 공지된 용융-코팅은 자체 기술적으로 잘 알려진 압출 코팅으로부터 그리고 용융 점도에 의해 한정된다. 상기 방법의 단점은 저분자량을 갖는 유동중합체(최대 $50\text{Pa} \cdot \text{s}$)를 사용할 수 있다는 점이다. 이는 필름의 필 특성에 순실을 가져온다. 또한, 이 방법에서 코팅속도(coating rate)는 제한되어, 제조 공정이 비경제적이 된다. 질적인 면에 있어서는, 코팅에 줄무늬가 생기는 것과 같은 눈에 보이는 필름의 광학 특성에 결함이 발견된다. 이 방법에서는, 또한 필름의 웨브 폭에 걸쳐 균일한 시일층 두께를 얻기 어렵기 때문에, 이는 비균일한 필링 특성을 야기한다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명의 목적은 트레이에 대해, 특히 APET/CPET 또는 CPET로 제조된 트레이에 대해 현저한 필링특성을 갖는 열시일성, 필러블, 이축배향 폴리에스테르 필름을 제공하는 것에 있다. 종래 기술의 필름들이 가진 단점은 더이상 없으며, 특히 하기의 특성들을 갖는다.

· CPET 및 APET/CPET 트레이의 APET 측에 대해 낮은~중간 필특성(쉬운 필~중간 필). 상기 필링력은 필름 폭 15mm 당 $1.0\sim 8\text{N}$, 바람직하게는 15mm 당 $2.0\sim 8\text{N}$, 보다 바람직하게는 15mm 당 $2.5\sim 8\text{N}$ 이다.

· 열시일성 필러블 층에는 유기 용매의 잔류물이 존재하지 않는다.

· CPET 및 APET/CPET 트레이의 APET 측에 대해, 열시일성 필러블 층의 최소 시일링 온도는 165°C , 바람직하게는 160°C , 보다 바람직하게는 155°C 이고, 최대 시일링 온도는 220°C , 바람직하게는 200°C , 보다 바람직하게는 190°C 이다.

· 처음부터 유기용매는 사용되지 않는 방법을 사용하여 제조된다.

· 트레이가 변형됨이 없이 마이크로웨이브 및 일반 오븐 양쪽에서 (예비 준비 식품의) 가열시에 자기환기 특성을 가지도록 수축 특성 및 표면 토포그래피와 같은 특성을 가져야만 한다.

· 상기 필름은 경제적으로 제조될 수 있다. 이는 공업용으로 일반적인 연신 공정을 사용하여 필름을 제조할 수 있다는 것을 의미한다. 또한, 오늘날 일반적인 기계 속도 $500\text{m}/\text{분}$ 미만에서 필름을 제조할 수 있다.

· 실용성을 확보하기 위해 필름의 각 층들 사이의 우수한 부착력(바람직하게는 $2\text{N}/15\text{mm}$ 필름폭 이상)을 가진다.

· 필름의 제조 공정에서, 분쇄물을 필름의 특성 중, 물리적(양 방향에서의 필름의 틈에서의 인장강도가 10% 이상 감소되지 않아야 함), 그리고 특히 광학적 특성에 눈에띄는 악영향 없이 60중량%까지 압출 공정에 재사용 할 수 있다는 것을 보장한다.

또한, 상기 필름은 고속 기계에서 가공될 수 있어야 한다. 달리 말하면, 폴리에스테르 필름을 특징짓는 공지의 특성들이 동시에 손상되지 않아야 한다. 이는 예를 들면, 특히 금속 혹은 세라믹 물질로 필름을 인쇄, 적층 및 도포시에 필름의 기계적 특성(양 배향방향에서 이축 연신된 필름의 탄성계수가 $3000\text{N}/\text{mm}^2$ 이상, 바람직하게는 $3500\text{N}/\text{mm}^2$ 이상, 보다 바람직하게는 $4000\text{N}/\text{mm}^2$ 이상이어야만 한다), 권취성능 및 가공성을 포함한다.

본문에서, 열시일성은 소정의 시간($0.2\sim 2\text{초}$) 내에 자신에게(핀 시일), 또는 열가소성 플라스틱재로 이루어진 기판에(웹 시일, 이 경우, 특히 CPET 및 APET/CPET 트레이에 대해) 플라스틱 운반층(기저층) 없이, 열($140\sim 220^\circ\text{C}$) 및 압력($2\sim 5$

bar)를 가함으로써 시일링 조어(Jaws)에 의해 연결될 수 있는 적어도 하나 이상의 기저층(B)를 함유하고, 또한 적어도 하나 이상의 외층(= 열시일성 외층)을 함유하는 공압출 다층 폴리에스테르 필름의 특성을 말한다. 이를 달성하기 위하여, 시일링 층의 중합체가 기저층의 중합체보다 용융점이 현저하게 낮은 것이 일반적이다. 기저층에 사용된 중합체가 용융점이 254°C인 폴리에틸렌 테레프탈레이트일 경우, 열시일성 층의 용융점은 일반적으로 230°C미만이고, 본 발명의 경우에는 210°C 미만인 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 190°C미만이다.

본 발명에서 필러블 성은 기판을 열시일링한 후에 필름이 찢어지거나 떼어지지 않는 방법으로 기판으로부터 잡아당겨질 수 있는 적어도 하나 이상의 층(= 열시일성 필러블 외층)으로 이루어진 공압출 폴리에스테르 필름을 말한다. 열시일성 필름과 기판의 연결은 상기 필름이 기판으로부터 제거될 때(Ahlhaus, O.E. 참조: Verpackung mit Kunststoffen [Packing with plastics], Carl Hanser Verlag, p. 271, 1997, ISBN 3-446-17711-6) 열시일된 층과 기판 표면 사이의 시임에서 깨어진다. 도2에 따라 필링 각도 180°에서 인장 강도 시험기구에서 기판의 시험 스트립에서 열시일된 필름을 제거할 때, 도3b에 따른 필름의 인장 강도 운동이 일어진다. 상기 기판으로부터 필름을 떼어내기 시작할 때, 도 3b에 따라 본 발명의 목적을 위해 요구되는 소정의 값(예를 들면, 4N/15mm)까지 증가되고, 그 후 전체 필름 공정에서 거의 일정하게 유지된다. 그러나 크고 작은 변동은 있다.(약 +/- 20%)

발명의 구성 및 작용

본 발명의 목적은 기저층(B) 및 적어도 APET/CPET 및 APET로부터 필러블한 열시일성 외층(A)을 가지는 공압출, 이축 배향 폴리에스테르 필름을 제공함으로서 달성된다. 상기 외층(A)은

a) 폴리에스테르 80~98중량% 및

b) 평균 직경(d_{50})이 3.0~12.0 μm 인 무기 및/또는 유기 입자 2~10중량%로 구성되고, (각각 외층(A)의 질량을 기초로) 여기서,

c) 상기 폴리에스테르는 적어도 하나 이상의 방향족 디카르복시산으로부터 유래된 유니트(단위) 12~89몰% 및 적어도 하나 이상의 지방족 디카르복시산으로부터 유래된 유니트 11~88몰%로 이루어지며, 상기 디카르복시산으로부터 유래된 몰%의 합이 100이고,

d) 외층(A)의 소정의 직경(d_{50})과 층두께(d_A)의 비율은 1.5보다 같거나 크며,

필름의 수축률은 15분간 100°C 순환공기 온도에서 측정하여 일방향으로 적어도 5% 이상이다.

외층(A)의 두께(d_A)는 0.7~0.8 μm 이다.

상기 언급된 파라미터들은 각 바람직한 값으로서 해석된다.

여기서 상기 외층(A)의 재료는 주로 폴리에스테르 및 무기 및/또는 유기 입자로 구성된다. 상기 폴리에스테르는 방향족 및 지방족 디카르복시산으로부터 유래된 유니트로 이루어진다. 상기 방향족 디카르복시산으로부터 유래된 유니트는 폴리에스테르 내에 약 12~89몰%, 바람직하게는 30~84몰%, 보다 바람직하게는 40~82몰%로 존재한다. 지방족 디카르복시산으로부터 유래된 유니트는 폴리에스테르 내에 약 11~88몰%, 바람직하게는 16~70몰%, 보다 바람직하게는 18~60몰%로 존재하며, 상기 몰%의 합은 100이다. 상응하는 디올 유니트도 역시 100몰%를 이룬다.

바람직한 지방족 디카르복시산으로는 숙신산(succinic acid), 피메르산(pimelic acid), 수베르산(suberic acid), 아젤리아산(azelaic acid), 세바신산(sebacic acid), 글루타르산(glutaric acid) 및 아디프산(adipic acid) 등이다. 이 중, 특히 바람직한 것은 아젤리아산, 세바신산 및 아디프산이다.

바람직한 방향족 디카르복시산으로는 테레프탈산, 이소프탈산 및 2,6-나프탈렌디카르복시산이고, 이 중 테레프탈산 및 이소프탈산이 특히 바람직하다.

바람직한 디올로는 에틸렌 글리콜, 부틸렌 글리콜 및 네오펜틸 글리콜이다.

일반적으로, 폴리에스테르는 디카르복실레이트의 총 중량 또는 알킬렌의 총 중량을 기초로 각각 다음의 디카르복실레이트 및 알킬렌으로 구성된다.

- 테레프탈레이트 12~89몰%, 바람직하게는 25~79몰%, 보다 바람직하게는 30~72몰%,

- 이소프탈레이트 0~25몰%, 바람직하게는 5~20몰%, 보다 바람직하게는 10~20몰%,

- 아젤레이트 11~88몰%, 바람직하게는 16~70몰%, 보다 바람직하게는 17~58%,

- 세바케이트 0~50몰%, 바람직하게는 0~40몰%, 보다 바람직하게는 0.2~30몰%,

- 아디페이트 0~50몰%, 바람직하게는 0~40몰%, 보다 바람직하게는 0~30몰%,

· 에틸렌 혹은 부틸렌 30몰% 이상, 바람직하게는 40몰% 이상, 보다 바람직하게는 50몰% 이상.

외층 재료의 10% 까지는 첨가제, 보조제 및/또는 폴리에스테르 필름 기술에 통상적으로 사용되는 다른 첨가제들로 구성된다.

바람직한 실시예에서, 외층(A)의 재료는 폴리에스테르-비상용성 폴리머(항-PET 폴리머)를 추가적으로 2~18중량%, 바람직하게는 5~17중량%, 보다 바람직하게는 7~16중량% 함유한다.

외층(A)의 주된 폴리에스테르는 혼합물로서 상기 층을 위해 압출기에 공급되는 두개의 별개 폴리에스테르 I 및 II로부터 얻어지는 것이 적합하다는 것이 알려져 있다.

열시일성 필러블 외층(A)는 특별한 특징으로서 구분된다. 이는 최대 165°C, 바람직하게는 최대 160°C, 보다 바람직하게는 최대 155°C인 APET/CPET 및 CPET 트레이에 대한 시일링 개시 온도(= 최소 시일링 온도)를 가지며, 또한 적어도 1.5N, 바람직하게는 적어도 2.0N, 보다 바람직하게는 적어도 2.5N(항상, 필름 폭 15mm 기준) 이상의 APET/CPET 및 CPET 트레이에 대한 필링력 강도를 갖는다. 상기 열시일성 필러블 외층(A)의 APET/CPET 및 CPET 트레이에 대한 최대 시일링 온도는 일반적으로 220°C, 바람직하게는 200°C, 보다 바람직하게는 190°C이며, APET/CPET 및 CPET 트레이에 대한 필러블한 필름을 전체 시일링 범위 내에서 얻어진다. 달리 말하면, 도2에 따라 180° 인장 실험에서의 필름은 도3b에 따르는 곡선을 나타낸다. 용어 트레이이는 일반적으로 재료와 동일할 수 있다.

바람직한 상기 언급된 범위에서, 필링의 결과는 수치적으로 묘사될 수 있다. 현재 실험 조사에 따르면, 필링의 결과는 시일링 온도(°C로 T= 9)와 필링력(N/15mm로) 사이의 하기의 관계와 같이 서로 관련되어 있다.

$$0.02 \cdot 9/\text{°C} - 0.8 \leq 15\text{mm 당 필링력 F/N} \leq 0.033 \cdot 9/\text{°C} + 1.4$$

이 관계는 도5에 그래프로서 도시되어 있다.

본 발명에 의하면, 필름은 적어도 일방향으로 수축률(Shrinkage)이 증가한 결과 자기환기 특성을 가진다. 본 발명에 의하면, 상기 방향으로의 수축률은 15분간 100°C의 순환공기온도에서 측정(시험방법 참조)되어 바람직하게는 5% 이상이다. 바람직한 실시예에서는, 상기 방향에서의 수축률은 8% 이상이고, 특히 바람직한 실시예에서는 상기 방향에서의 수축률은 10% 이상이다. 바람직한 특정한 수축방향은 필름 웨브(web) 방향(=TD)에 대하여 직각 방향이다. 뿐만 아니라, 필름은 MD(필름 웨브 방향)에서 또한 이와 같은 수축률을 가질 수 있다. 필름이 양방향으로 수축되는 경우 양방향으로 최대 20% 이면 자기환기를 위해 전적으로 충분하다. 이와는 달리, 필름이 선호된 방향으로만 수축하는 경우 최대 수축률은 가능하다면 30%를 초과해서는 아니된다. (15분간 100°C의 순환공기온도에서 측정하여) 만일 이를 초과하는 경우에는 필름이 트레이에 열시일되어질 때 문제가 야기될 수 있다.

본 발명의 필름은 기저층(B)와 적어도 하나 이상의 본 발명의 외층(A)로 이루어진다. 이 경우, 상기 필름은 2층 구조를 갖는다. 바람직한 실시예에서, 상기 필름은 3층 혹은 3층 이상의 구조를 갖는다. 3층 구조를 갖는 특히 바람직한 실시예의 경우, 기저층(B), 본 발명의 외층(A) 및 상기 외층(A)에 반대 층면에 위치한 외층(C)로 이루어진다. 4층 구조를 갖는 실시예에서, 상기 필름은 상기 기저층(B)와 외층(A) 혹은 (C) 사이에 중간층(D)를 갖는다.

상기 필름의 기저층은 기저층(B)의 중량을 기준으로 적어도 80중량%의 열가소성 폴리에스테르로 이루어진다. 이 목적으로 적합한 것으로는 에틸렌 글리콜과 테레프탈산(=폴리에틸렌 테레프탈레이트, PET)의 폴리에스테르, 에틸렌 글리콜과 나프탈렌-2,6-디카르복시산(=폴리에틸렌 2,6-나프탈레이트, PEN)의 폴리에스테르, 1,4-비스히드록시메틸시클로헥산과 테레프탈산(=폴리-1,4-시클로헥산디메틸렌 테레프탈레이트, PCDT)의 폴리에스테르, 및 또한 에틸렌글리콜, 나프탈렌-2,6-디카르복시산과 비페닐-4,4'-디카르복시산(=폴리에틸렌 2,6-나프탈레이트 비벤조에이트, PENBB)의 폴리에스테르를 들 수 있다. 이 중 바람직한 것은 에틸렌 유니트를 함유하고 디카르복시산 유니트를 기초로 적어도 90몰%, 바람직하게는 95몰%의 테레프탈레이트 혹은 2,6-나프탈레이트 유니트로 구성된 폴리에스테르이다. 남아있는 단량체 유니트는 다른 디카르복시산 혹은 디올에서 유래된다. 바람직하게는, 공중합체 또는 등중- 및/또는 언급된 공중합체들의 혼합물 혹은 배합물은 또한 기저층(B)으로 사용될 수 있다. 디카르복시산의 양에 대한 명세에서, 모든 디카르복시산의 총 중량은 100몰%이다. 유사하게, 모든 디올의 총량 또한 그 합이 100몰%이다.

적합한 다른 방향족 디카르복시산으로는 벤젠디카르복시산, 나프탈렌디카르복시산(예를 들면, 나프탈렌-1,4- 혹은 1,6-디카르복시산), 비페닐-x,x'-디카르복시산(특히, 비페닐-4,4'-디카르복시산), 디페닐아세틸렌-x,x'-디카르복시산(특히, 디페닐아세틸렌-4,4'-디카르복시산) 또는 스틸렌-x,x'-디카르복시산이 바람직하다. 지환족 디카르복시산 중에서는, 시클로헥산디카르복시산(특히, 시클로헥산-1,4-디카르복시산)으로 제조된 것을 들 수 있다. 지방족 디카르복시산 중에서는, (C_3-C_{19}) -알칸디올산이 특히 바람직하며, 상기에서 알칸 부분은 직쇄 혹은 분지쇄일 수 있다.

적합한 다른 지방족 디올로는 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 일반식 $\text{HO}-(\text{CH}_2)_n-\text{OH}$ (n은 3~6의 정수)의 지방족 글리콜(특히, 프로판-1,3-디올, 부탄-1,4-디올, 펜탄-1,5-디올 및 헥산-1,6-디올) 또는 탄소 원자가 최대 6개인 분지 지방족 글리콜, 지환족이며, 경우에 따라서는 하나, 또는 그 이상의 환을 가지는 헤테로원자-함유 디올 등을 들 수 있다. 지환족 디올의 예로는 시클로헥산디올(특히 시클로헥산 1,4-디올)을 든다. 적합한 다른 방향족 디올로는 일반식 $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{X}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$ (식 중, X는 $-\text{CH}_2-$, $\text{C}(\text{CH}_3)_2-$, $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$ 혹은 $-\text{SO}_2-$)에 상응하는 디올을 들 수 있다. 또한, 일반식 $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$ 의 비스페놀들은 특히 적합하다.

테레프탈레이트와 소량의 이소프탈산(<20몰%)을 기재로하는 폴리에스테르 공중합체와 테레프탈레이트와 소량의 나프탈렌-2,6-디카르복시산(<50몰%)을 기재로하는 폴리에스테르 공중합체가 기저층(B)용으로 사용하기에 특히 바람직하다. 이 경우, 필름의 생산성이 특히 우수하다. 기저층(B)은 주로 테레프탈산과 이소프탈산 유니트 및/또는 테레프탈산과 나프탈렌-2,6-디카르복시산 유니트, 및 에틸렌 글리콜 유니트로 이루어진 폴리에스테르 공중합체로 이루어진다. 필름에 바람직한 특성을 제공하는 특히 바람직한 공중합 폴리에스테르로는 테레프탈레이트와 이소프탈레이트 유니트 및 에틸렌 글리콜 유니트로 구성된 것들이다.

폴리에스테르는 에스테르 교환 반응에 의해 제조될 수 있다. 이 공정에서, 시작 물질은 아연, 칼슘, 리튬 및 망간염등과 같은 통상의 에스테르교환 촉매와 반응하는 디카르복실 에스테르 및 디올이다. 중간 물질은 삼산화 앤티몬, 산화티탄 혹은 에스테르, 또는 게르마늄 화합물과 같은 통상의 중축합 촉매의 존재 하에서 중축합 된다. 상기 제조는 중축합 촉매의 존재 하에서 직접 에스테르화 반응에 의해서도 동일하게 이루어진다. 이 반응의 시작은 디카르복시산 및 디올로부터 직접 시작한다.

또 다른 실시예에서는, 기저층(B) 및/또는, 적당하다면 다른 추가층은 적어도 하나의 안료 및 선택적으로 광학표백제를 포함한다.

원하는 백색도 및 원하는 낮은 투명도(광투과율)를 얻기 위해서는, 기저층(B)은 무기계 백색안료 또는 폴리에스테르와는 실질적으로 비상용(양립하지 않는) 폴리머, 또는 이들의 조합을 포함한다. 유용한 무기계 백색 안료들은 예를 들면 이산화티탄, 탄산칼슘, 황산바륨, 황화아연 또는 산화아연 등이 있다. 원하는 백색도(바람직하게는 >60) 및 원하는 저투명도(바람직하게는 <60%)를 얻기 위해서는, 기저층(B)은 필러함량이 높을 것이 요구된다.

바람직한 실시예에서는, 유일한 착색안료로 이산화티탄(TiO_2)이 사용된다. 바람직하게는 상기 안료가 압출 마스터배치로서 원료물질에 가해진다. (여기서 이산화티탄의 농도는 이축배향 필름에서보다는 현저히 높다)

압출 마스터배치에서의 전형적인 TiO_2 의 농도는 50중량%이다. 이산화티탄은 루틸형 또는 아나타제형일 수 있으며, 바람직하게는 루틸형 이산화티탄이다. 이산화티탄의 입자크기는 일반적으로 0.05 내지 $0.5\mu m$ 이고, 바람직하게는 0.1 내지 $0.3\mu m$ 이다. 기저층(B)에 혼입된 TiO_2 안료는 필름에 밝은 백색외관을 부여한다. 원하는 백색도(>60) 및 원하는 저투명도(<60%)를 얻기 위한 TiO_2 농도는 기저층(B)의 총중량을 기준으로 하여, 일반적으로 3중량%이상 20중량%이하, 바람직하게는 4중량%이상 18중량%이하, 가장 바람직하게는 5중량%이상 16중량%이하이다.

또 다른 바람직한 실시예에서는, 기저층(B)은 적어도 안료로서 황산바륨을 포함한다. 원하는 백색도(>60) 및 원하는 저투명도(<60%)를 얻기 위한 황산바륨의 농도는 기저층(B)의 총중량을 기준으로 하여, 일반적으로 0.2 내지 40중량%, 바람직하게는 0.5 내지 30중량%, 보다 바람직하게는 1 내지 25중량%이다. 황산바륨의 평균입자크기는 상대적으로 작으며 바람직하게는 0.1 내지 $5\mu m$, 보다 바람직하게는 0.2 내지 $3\mu m$ 의 범위이다(세디그래프 방법(Sedigraph method)). 사용되는 황산바륨의 밀도는 바람직하게는 4 내지 $5g/cm^3$ 이다. 바람직하게는 황산바륨은 필름제조과정에서 압출 마스터배치로서 열가소성수지에 계량되어진다. 바람직한 실시예에서는 침강성 황산바륨의 형태가 사용된다. 침강성 황산바륨은 입자크기가 침강조건에 따라 조절가능한 미세하게 분리된 무색분말의 바륨염 및 설페이트, 또는 황산으로부터 얻어진다. 침강성 황산바륨은 Kunststoff Journal 8, No. 10, 30-36 및 No. 11, 31-36(1974)에 기술된 일반적인 공정에 의해 준비되어질 수 있다. 특히 바람직한 실시예에서는, 본 발명 필름의 기저층에 존재하는 주된 구성성분은 결정화가능한 폴리에틸렌테레프탈레이트 및 침강성 황산바륨 1 내지 25중량%이며, 적절하게는 입자직경이 0.4 내지 $1\mu m$ 이고, 특히 바람직하게는 Sachtleben Chemie(독일)사의 ??Blanc fixe XR-HX 또는 Blanc fixe HXH가 좋다.

백색도를 더욱 증가시키기 위해, 기저층(B)에 적합한 광학표백제를 가하는 것이 가능하다. 이 경우 광학표백제는 기저층(B)을 기준으로 10 내지 50,000 ppm, 특히 20 내지 30,000, 보다 바람직하게는 50 내지 25,000 ppm의 범위의 양으로 사용된다. 바람직하게는 광학표백제는 필름제조과정에서 압출 마스터배치로서 열가소성수지에 계량되어진다. 본 발명에 따른 광학표백제는 360 내지 38nm의 범위내에서 자외선을 흡수하여, 그 보다 파장이 긴 남색가시광선으로서 재발산이 가능하다. 적합한 광학표백제의 예를들면, 비스벤즈옥사졸, 페닐쿠마린, 및 비스스테아릴바이페닐, 특히 페닐쿠마린을 들 수 있다. 페닐쿠마린의 바람직한 예를들면, 트리아진페닐쿠마린이 있으며, 이는 상품명 ??Tinopal(Ciba-Geigy, Basle, Switzerland) 또는 ??Hostalux KS(Clariant, Germany) 또는 ??Eastobrite OB-1 (Eastman) 등으로 시판되고 있다.

보다 적절하게는 상기 광학표백제 뿐만 아니라, 기저층(B)에 폴리에스테르에 용해가능한 청색 염료를 첨가하여 주는 것이 가능하다. 적합한 청색 염료로는 예를들면, 코발트블루, 울트라마린 블루, 및 안트라퀴논 염료, 바람직하게는 수단블루2(BASF, Ludwigshafen, Federal Republic of Germany)가 알려져 있다. 청색 염료는 결정화가능한 열가소성수지의 중량을 기준으로 10 내지 10,000ppm, 바람직하게는 20 내지 5,000ppm, 보다 바람직하게는 50 내지 1,000ppm이 사용된다.

본 발명에 의하면 이산화티탄 또는 황산바륨, 광학표백제 및 적절한 경우, 청색염료는 이미 열가소성 원료물질의 제조사에 의해 계량되어져 있거나, 마스터배치 기술을 이용하여 필름제품의 제조과정에서 예를 들어, 기저층(B)을 위한 압출기술으로 계량되어질 수 있다. 특히 바람직하게는 이산화티탄, 또는 황산바륨, 광학표백제 및, 적절한 경우 청색염료를 마스터배치기술을 이용하여 가한다. 첨가물은 바람직하게는 고체 담체재료에 완전히 분산되어진다. 유용한 담체재료로는 열가소성수지 자체 예를 들어, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 또는 열가소성수지와 충분히 양립할 수 있는 타 폴리머들을 포함한다. 압출 마스터배치의 입자크기 및 별크밀도는 열가소성수지의 입자크기 및 별크밀도와 유사하여, 균질한 분산 및 이로인한 균질한 백색도 및 균질한 투명도가 얻어진다.

보다 바람직한 실시예에서는, 기저층(B)은 원하는 백색도 및 원하는 저 투명도를 얻기 위하여 폴리에스테르-비상용성 폴리머(항-PET 폴리머)를 포함한다. 기저층(B)에서 항-PET 폴리머의 바람직한 농도는 4 내지 50중량%이다.

비상용성 폴리머(항-PET 폴리머)의 적합한 예로는 에틸렌(예를 들어, LLDPE, HDPE), 프로필렌(PP), 시클로올레핀(CO), 아마이드(PA), 또는 스티렌(PS)을 기재로 하는 폴리머를 들 수 있다. 바람직한 실시예에서는, 사용된 폴리에스테르-비상용성 폴리머(항-PET 폴리머)로는 공중합체이다. 공중합체의 예로는, 에틸렌(C₂, C₃, C₂/C₃/C₄ 공중합체), 프로필렌(C₂/C₃, C₂/C₃/C₄ 공중합체), 부틸렌(C₂/C₃, C₂/C₃/C₄ 공중합체)을 기재로 하는 공중합체 또는 시클로올레핀(노르보넨/에틸렌, 테트라시클로도데케ن/에틸렌 공중합체)를 기재로 하는 공중합체이다.

특히 바람직한 실시예에서는 폴리에스테르-비상용성 폴리머(항-PET 폴리머)는 시클로올레핀 공중합체이다(COC). 이와 같은 시클로올레핀 공중합체는 예를 들어 참조된 EP-A-1 068949 또는 JP 05-009319 문헌에서 기술되어 있다.

시클로올레핀 공중합체 중에서 바람직하게는 노르보넨 기본구조, 보다 바람직하게는 노르보넨 또는 테트라시클로도데케н을 가지는 폴리시클릭 올레핀 중합단위를 포함하는 중합체들이다. 바람직하게는 시클로올레핀 공중합체는 사슬올레핀 중합단위, 특히 에틸렌을 함유하는 공중합체이다. 특히 공중합체의 중량을 기준으로 하여 5 내지 80중량%의 에틸렌 단위, 바람직하게는 10 내지 60중량%의 에틸렌 단위를 포함하는 노르보넨/에틸렌 및 테트라시클로도데케ن/에틸렌 공중합체이다.

시클로올레핀 폴리머는 일반적으로 유리전이온도가 -20 내지 400°C이다. 저 투명도를 가지는 백색 기저층(B)를 얻기 위해서는 특히 적합한 시클로올레핀(COC)은 유리전이온도(Tg)가 70°C 이상, 바람직하게는 90°C 이상, 특히 110°C 이상인 것이 좋다. 점성도수(decalin, 135°C, DIN 53 728)는 적절하게는 0.1 내지 200ml/g. 바람직하게는 50 내지 150 ml/g이다. 유리전이온도는 COC가 소공유도 행동(vacuole-inducing action)을 보유하도록 하는 정도로서 적절하게 선택된다.

시클로올레핀 공중합체(COC)는 예를 들어, 유기금속화합물에 의한 비균질계 또는 균질계 촉매작용에 의해 제조될 수 있으며, 이는 다수의 문헌에 기재되어 있다. 알루미늄 오르가닐(organyls)과 조합하여 티탄 또는 바나듐 화합물의 혼합촉매에 기초한 적합한 촉매계가 DD 109 224, DD 237 070, 및 EP-A-O 156 464에 기재되어 있다.

EP-A-O 283 164, EP-A-O 407 870, EP-A-O 485 893, 및 EP-A-O 503 422호는 용해성 메탈로센 복합물을 기초로 하는 촉매들을 이용하여 시클로올레핀 공중합체(COC)를 제조하는 방법이 기재되어 있다. 용해성 메탈로센 복합물에 기초한 촉매들로 제조되는 시클로올레핀 공중합체가 특히 바람직하다. 이와 같은 COC들은 상업적으로 얻을 수 있다. 예를 들어, Topas^{??}(Ticona, Frankfurt)가 그것이다.

원하는 백색도(>60) 및 원하는 저 투명도(<60%)를 얻기 위하여, 바람직한 실시예에서는 기저층(B)은 기저층(B)의 중량을 기준으로 하여, 시클로올레핀 공중합체(COC)를 최하 2중량%, 바람직하게는 4 내지 50중량%, 보다 바람직하게는 6 내지 40중량%를 포함한다. 본 발명의 바람직한 실시예를 위하여 시클로올레핀 공중합체(COC)는 폴리에스테르와는 양립할 수 없으며, 균질한 혼합물을 형성하지 않을 것이 요구된다. COC는 순수한 과립 또는 폴리에스테르 과립 또는 분말을 COC 또는 COC마스터배치를 사전혼합하고, 후속하여 압출기로 공급하는 것에 의해 얻어지는 과립화된 농축물(마스터배치)로서 기저층에 혼입된다. 압출기에서는 성분들은 더욱 혼합되고, 공정온도로 까지 가열되어진다. 압출온도는 COC의 유리전이온도(Tg)보다 높은 것이 적절하며, 일반적으로 시클로올레핀 공중합체(COC)의 유리전이온도(Tg)보다 높은 적어도 5K, 바람직하게는 10 내지 180K, 특히 15 내지 150K이다.

다른 바람직한 실시예에서는, 백색도를 증가시키고 투명도를 저하시키기 위하여 필름 기저층(B)은 적어도 하나의 백색안료, 실질적으로 폴리에스테르-비상용성 폴리머(항-PET 폴리머) 및 선택적으로 광학표백제의 조합을 포함할 수 있다. 바람직하게는 이산화티탄 또는 황산바륨 및 시클로올레핀 공중합체(COC)의 조합에 의해 기저층(B)의 백색도 및 투명도를 최적화한다. 상기에서 시클로올레핀 공중합체는 유리전이온도(Tg)가 70°C 이상이고, 바람직하게는 90°C 이상, 보다 바람직하게는 110°C 이상을 가진다.

본 발명의 필름은 적어도 2층 이상의 구조를 갖는다. 이는 기저층(B) 및 공압출에 의해 도포된 본 발명의 시일성 필러블 외층(A)로 구성된다.

공압출에 의해 기저층(B)에 도포된 시일성 필러블 외층(A)은 적어도 약 80중량%의 폴리에스테르가 주로 구성된다.

본 발명에 따르면, 열시일성 필러블 외층(A)은 방향족 및 지방족 산, 바람직하게는 지방족 디올을 기재로 하는 폴리에스테르를 포함한다. 또한, 상기 외층(A)은 2~10중량%의 농도로 무기 및/또는 유기 입자를 함유한다.

바람직한 실시예에서, 폴리에스테르는 공중합 폴리에스테르, 또는 동종- 및 공중합 폴리에스테르들의 배합물 혹은 방향족, 지방족 디카르복시산 및 지방족 디올을 기재로 하는 서로 다른 공중합 폴리에스테르들의 배합물이다.

본 발명에 의해 사용될 수 있는 방향족 디카르복시산의 예로는 테레프탈산, 이소프탈산, 프탈산 및 나프탈렌-2,6-디카르복시산을 들 수 있다.

본 발명에 의해 사용될 수 있는 지방족 디카르복시산의 예로는 숙신산, 글루타르산, 아디프산, 피메르산, 수베르산, 아젤리아산 및 세바신산을 들 수 있다.

본 발명에 의해 사용될 수 있는 지방족 디올의 예로는 에틸렌 글리콜, 1,3-프로판디올, 1,3-부탄디올, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 2,2-디메틸-1,3-프로판디올, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜 및 1,4-시클로헥산디메탄올 등을 들 수 있다.

상기 외층(A)의 폴리에스테르는 2개의 폴리에스테르 I 및 II로부터 제조되는 것이 바람직하다.

상기 외층(A)에서 적어도 하나 이상의 방향족 디카르복실레이트 및 적어도 하나 이상의 지방족 알킬렌으로 구성된 폴리에스테르 I의 비율은 약 0~50중량%이다. 바람직한 실시예에서, 상기 폴리에스테르 I은 5~45중량%이고, 보다 바람직한 실시예에서는 10~40중량%이다.

일반적으로, 본 발명의 외층(A)의 폴리에스테르 I은 각각 디카르복실레이트의 총 중량 또는 알킬렌의 총 중량을 기초로 하기의 디카르복실레이트와 알킬렌을 기재로 한다.

- 테레프탈레이트 70~100몰%, 바람직하게는 72~95몰%, 보다 바람직하게는 74~93몰%,
- 이소프탈레이트 0~30몰%, 바람직하게는 5~28몰%, 보다 바람직하게는 7~26몰%,
- 에틸렌 유니트 50몰% 이상, 바람직하게는 65몰% 이상, 보다 바람직하게는 80몰% 이상.

남은 분획들은 상기 기저층(B)에 대하여 이미 언급된 바와 같이 다른 방향족 디카르복시산 및 다른 지방족 디올에서 유래된다.

매우 바람직한 것은 이들 공중합 폴리에스테르에서 테레프탈레이트 유니트의 비율은 74~88몰%, 이에 상응하는 이소프탈레이트 유니트의 비율은 12~26몰%(디카르복실레이트의 비율을 더하면 100몰%) 및 에틸렌 유니트의 비율은 100몰%인 것이다. 달리 말하면, 그들은 폴리에틸렌 테레프탈레이트/이소프탈레이트이다.

보다 바람직한 실시예에서, 폴리에스테르 I은 테레프탈레이트, 이소프탈레이트, 및 에틸렌 유니트로 이루어진 공중합 폴리에스테르와 폴리부틸렌 테레프탈레이트와 같은 방향족 폴리에스테르 동종중합체로 이루어지는 혼합물로 구성된다.

본 발명에 따르면, 외층(A)의 폴리에스테르 II의 비율은 50~100중량%이다. 바람직한 실시예에서, 상기 폴리에스테르 II의 비율은 55~95중량%이며, 보다 바람직한 실시예에서는 60~90중량%이다.

상기 폴리에스테르 II는 지방족 및 방향족 산성분들의 공중합체로 구성되는 것이 바람직하며, 여기서 지방족 산성분은 상기 폴리에스테르 II의 총 산의 양을 기준으로 20~90몰%, 바람직하게는 30~70몰%, 보다 바람직하게는 35~60몰%로 이루어진다. 100%까지의 남아있는 디카르복시산의 함량은 상기에서 기저층에 관해 상세히 설명할 때 이미 언급된 것과 같이, 방향족 산, 바람직하게는 테레프탈산 및/또는 이소프탈산에서 유래되며, 또한 글라이콜 중에서는, 지방족 또는 지환족 또는 방향족 디올들로부터 유래된다.

일반적으로 본 발명의 외층(A)의 폴리에스테르 II는 각각 디카르복실레이트의 총 중량 또는 알킬렌의 총 중량에 기초하여 하기의 디카르복실레이트 및 알킬렌을 기재로 한다.

- 아젤레이트 20~90몰%, 바람직하게는 30~65몰%, 보다 바람직하게는 35~60몰%,
- 세바케이트 0~50몰%, 바람직하게는 0~45몰%, 보다 바람직하게는 0~40몰%,
- 아디페이트 0~50몰%, 바람직하게는 0~45몰%, 보다 바람직하게는 0~40몰%,
- 테레프탈레이트 10~80몰%, 바람직하게는 20~70몰%, 보다 바람직하게는 30~60몰%,
- 이소프탈레이트 0~30몰%, 바람직하게는 3~25몰%, 보다 바람직하게는 5~20몰%,
- 에틸렌 혹은 부틸렌 30몰% 이상, 바람직하게는 40몰% 이상, 보다 바람직하게는 50몰% 이상.

남아있는 다른 분획들은 다른 방향족 디카르복시산 및 다른 지방족 디올에서 유래된 것으로 상기 기저층(B) 혹은 그 밖에 히드록시벤조산과 같은 히드록시카르복시산으로 이미 언급된 것이 있을 수 있다.

방향족 디카르복시산이 적어도 10몰% 이상 존재하면, 중합체 II는 부착되어짐 없이 공압출기 내에서 혹은 종방향 연신증에 가공될 수 있다.

외층(A)는 상기 폴리에스테르 I 및 II의 혼합물로 이루어지는 것이 바람직하다. 유사한 구성분과 상기 구성분들의 비율과 함께 하나의 폴리에스테르를 사용했을 때를 비교할 때, 혼합물은 하기의 이점들을 갖는다:

· 특히 유리 전이 온도(T_g)의 측면에서, 2개의 폴리에스테르 I 및 II의 혼합물은 (압출)공정이 더 쉽다. 논문들에서 보여진 바와 같이, 높은 T_g 를 갖는 중합체(폴리에스테르 I) 및 낮은 T_g 를 갖는 중합체(폴리에스테르 II)의 혼합물은 대응하는 혼합된 T_g 를 갖는 단일 중합체보다 공압출기에서의 부착 경향이 더 적다.

· 시작 물질에 대하여 이용 가능한 메터링 스테이션(metering stations)의 수에 대한 제한이 없기 때문에 중합체 제조가 더 단순하다.

또한, 실질적 측면에서, 바람직한 필링 특성들을 단일 폴리에스테르가 사용되었을 때 보다 혼합물을 사용한 경우에 각각 더 많이 얻을 수 있다.

· 입자의 첨가(아래 참조)는 또한 폴리에스테르 II의 경우 보다 폴리에스테르 I의 경우가 더 간편하다.

적절한 폴리에스테르 I의 유리 전이 온도는 50°C 이상이다. 바람직한 것은 폴리에스테르 I의 유리 전이 온도가 55°C 이상, 보다 바람직한 것은 60°C 이상이다. 폴리에스테르 I의 유리 전이 온도가 50°C 미만일 때, 필름은 신뢰할 수 있는 공정으로 제조되지 못한다. 외층(A)가 로울과 같은 곳에 부착되는 경향이 높아, 특히 중방향 연신 중에는 빈번한 필름의 파단이 예상된다. 이것이 발생하였을 때, 필름은 중방향 연신에서 로울 주위를 감을 수 있고, 이는 기계에 상당한 손상을 야기할 수 있다. 입출 공정에서, 그러한 폴리에스테르는 금속 벽면에 쉽게 부착되어 불룩을 야기한다.

적절한 폴리에스테르 II의 유리 전이 온도는 20°C 이하이다. 바람직한 유리 전이 온도는 15°C 이하이고, 보다 바람직한 유리 전이 온도는 10°C 이하이다. 폴리에스테르 II의 유리 전이 온도가 20°C 보다 큰 경우, 상기 필름은 트레이로부터 떨 때 찢어지거나 떨어지는 경향이 증가되고, 이는 바람직하지 않다.

바람직한 실시예에서는, 열시일성 필러블 외층(A)은 추가적으로 폴리에스테르-비상용성 폴리머(항-PET 폴리머)를 포함한다. 본 발명에 의하면 폴리에스테르-비상용성 폴리머(항-PET 폴리머)의 비율은 외층(A)의 중량대비 2 내지 18 중량%이고, 바람직하게는 5~17중량%, 보다 바람직하게는 7~16중량%이다.

적합한 비상용성 폴리머들의 예는 이미 기저층(B)에서 기술된 바 있다. 특히 바람직한 실시예에서는 폴리에스테르-비상용성 폴리머는 시클로올레핀 공중합체이다(COC). 이미 기저층(B)에서 기술된 바와 같이, 보다 바람직하게는 노르보넨/에틸렌 및 테트라시클로도데켄/에틸렌 공중합체

노르보넨 기본구조, 특히 바람직하게는 공중합체의 중량을 기준으로 하여 5 내지 80중량%의 에틸렌 단위, 바람직하게는 10 내지 60중량%의 에틸렌 단위를 포함하는 노르보넨/에틸렌 및 테트라시클로도데켄/에틸렌 공중합체이다.

시클로올레핀 폴리머는 일반적으로 유리전이온도가 -20 내지 400°C이다. 외층(A)의 필링특성을 향상시키기 위해, 특히 적합한 시클로올레핀 공중합체(COCs)는 유리전이온도가 160°C이하, 바람직하게는 120°C이하, 보다 바람직하게는 80°C 이하인 것들이다. 유리전이온도는 50°C이상, 바람직하게는 55°C이상, 특히 60°C이상인 것이 좋다. 점성도수(decalin, 135°C, DIN 53 728)는 적절하게는 0.1 내지 200ml/g. 바람직하게는 50 내지 150 ml/g이다.

또한, 필러블 외층(A)를 위하여, 시클로올레핀 공중합체(COC)는 용해성 메탈로센 복합물을 기초로 하는 촉매들을 이용하여 제조되는 것이 특히 바람직하다. 이와 같은 COC들은 상업적으로 얻을 수 있다. 예를 들어, Topas^{??} (Ticona, Frankfurt)가 그것이다.

본 발명에 의하면, 열시일성 필러블 외층(A)은 무기 및/또는 유기 입자를 함유한다. 본 발명에 따르면, 상기 입자의 비율은 외층(A)의 질량을 기초로 2~10중량%이다. 역시 외층(A)의 중량을 기초로, 바람직한 실시예에서, 상기 입자 비율은 2.5~9중량%이고, 보다 바람직한 실시예에서의 비율은 3.0~8중량%이다.

반대로, 필름의 외층(A)가 입자를 함유하나, 2중량% 미만의 농도로 존재한다면, 트레이로부터의 필름의 제거 특성에 궁정적 영향이 없으며, 또한 자기환기 특성에 궁정적인 영향은 없으며, 필름이 찢어지거나 떼어지는 경향이 있다. 반대로, 필름의 외층(A)가 입자를 함유하나, 10중량% 농도를 초과하여 존재한다면, 필름의 시일링은 급격하게 약해진다.

이는 소정의 입자 크기, 소정의 입자 농도 및 소정의 입자 분포로 입자들이 존재하는 것이 바람직한 것으로 판명되었다. 또한, 2 이상의 다른 입자 시스템의 혼합물 또는 같은 화학 조성을 가지나 입자 크기가 다른 입자 시스템의 혼합물들도 외층(A)에 첨가될 수 있다.

통상의 입자(안료 또는 항블록킹제로도 언급됨)로는 탄산칼슘, 무정형 실리카, 활석, 탄산마그네슘, 탄산바륨, 황산칼슘, 황산바륨, 인산리튬, 인산칼슘, 인산마그네슘, 알루미나, 불화리튬, 칼슘, 바륨, 사용된 디카르복시산의 아연 또는 망간염, 카본 블랙, 이산화티탄, 카울리인 혹은 가교된 폴리스틸렌, 또는 아크릴레이트 입자 등과 같은 무기 및/또는 유기 입자들을 들 수 있다. 이 입자들은 상기 층에 예를 들어, 중축합시 글리콜릭 분산 혹은 압출공정중에 마스터배치에 의해 특히 바람직한 농도로 첨가되어질 수 있다.

본 발명에 따른 입자들로는 콜로이드 형태의 합성, 무정형 SiO₂ 입자가 바람직하다. 이들 입자들은 우수한 방법으로 중합체 매트리스 내로 결합된다. (실리카겔로서 잘 알려진) 합성 SiO₂ 입자를 제조할 때, 황산 및 규산나트륨은 조절된 조건 하에서 초기에 서로 혼합되어 히드로졸(hydrosol)을 형성한다. 이로서, 히드로겔(hydrogel)로서 잘 알려진 단단하고 투명한 물질을 형성한다. 주세 공정에 의해 부산물로서 생성된 황산나트륨의 분리 후에, 이를 건조시킬 수 있고, 또한 가공할 수 있다. 수세 물의 pH 및 건조 조건의 조절은 세공의 체적, 세공 크기 및 수득된 실리카겔의 표면 사이즈 등과 같은 중요한 물리적 변수들을 변경하여 사용할 수 있다. 바람직한 입자의 크기(예를 들면 d₅₀ 微)와 바람직한 입자 크기의 분포(예를 들면 SPAN98)는 실리카겔의 적절한 분쇄(예를 들면, 기계적으로 혹은 유체역학적으로)에 의해 얻어진다. 이러한 입자는 Grace사, Fuji사, Degussa사 및 Ineos사를 통해 얻어질 수 있다.

평균 입자 직경(d₅₀)이 3.0~12.0μm, 바람직하게는 3.5~11μm, 및 보다 바람직하게는 4.0~10.0μm인 입자를 사용하는 것이 특히 바람직한 것으로 판명되었다. 직경이 3.0μm 미만인 입자를 사용하면, 일반적으로 자기환기에 대한 궁정적인 영향은 없다.

열시일성 및 필러블 외층(A)에서, 외층(A)의 총 두께 d_A 에 대한 입자 크기 d_{50} 의 비는 바람직하게는 1.5보다 같거나 크다. 특히, 직경/총두께의 비율이 바람직한 것은 적어도 1.7 이상, 보다 바람직한 것은 2.0 이상이다. 이를 경우에는, 자기환기에 대한 긍정적인 영향을 갖는다.

열시일성 필러블 외층(A)에 입자 직경의 분포가 SPAN98에 의해 기재된 분산도(degree of scatter)가 ≤ 2.0인 입자를 사용하는 것이 특히 바람직한 것으로 판명되었다.(SPAN98의 정의, 측정방법 참조) 바람직한 것은 SPAN98 ≤ 1.9이고, 보다 바람직한 것은 SPAN98 ≤ 1.8이다. 반대로, 필름의 외층(A)가 SPAN98이 2.0를 초과하는 입자를 함유한다면, 필름의 광학 특성 및 시일령 특성이 저하된다.

또한, Ra 값이 바람직하게는 120nm 이상이 되도록 하여 열시일성 필러블 외층(A)의 조도를 설정하는 것이 자기환기성을 가지는 필름으로서의 적합성을 위해 유리하다는 것이 밝혀졌다. 바람직한 조도(Ra)는 160nm 이상이고, 보다 바람직하게는 200nm 이상이다. 상기 조도의 최대값은 400nm를 넘지 않아야 하며, 바람직하게는 350nm, 보다 바람직하게는 300nm를 넘지 않아야 한다. 이는 입자 직경, 농도 및 다양한 층 두께를 선택함으로서 조절될 수 있다.

특히 유리한 3층 구조의 실시예(ABC)에서는, 필름은 기저층(B), 본 발명의 외층(A), 및 외층(A)의 반대편에 위치하는 외층(C)를 구비한다. 상기 외층(C)는 기저층에서 언급된 폴리머들이 함유될 수 있다. 권취능을 향상시키기 위해, 상기 외층(C)는 이미 외층(A)에서 언급된 바와 같은 일반적인 입자들(또는 '항블록킹제'로 알려진)을 포함한다. 외층(C)의 입자들은 평균 입자 직경 d_{50} (=median)은 바람직하게는 1.5~6 μm 이어야 한다. 평균 입자 직경(d_{50})이 2.0~5 μm 인 경우는 보다 바람직하며, 2.5~4 μm 인 경우 특히 바람직한 것으로 판명되었다. 외층(C)의 입자들은 바람직하게는 SPAN 98에 기재된 입자의 분산도가 ≤ 2.0 이어야 한다. 바람직한 것은 SPAN 98에 기재된 입자의 분산도가 ≤ 1.9이고, 보다 바람직한 것은 SPAN 98에 기재된 입자의 분산도가 ≤ 1.8이다. 외층(C)의 입자들은 바람직하게는 그 존재하는 농도는 0.1~0.5중량% 이어야 한다. 바람직한 입자 농도는 0.12~0.4중량%이며, 보다 바람직한 것은 0.15~0.3중량%이다.

외층(C)는 필름의 광택을 증가시키고, 백색필름의 경우에는 높게 충전된 백색기저층의 마모를 방지한다. 3층 필름에서의 필름표면(C)의 광택은 바람직하게는 100(입사각 20°로 ASTM-D 523-78 과 ISO 2813을 참조하여 DIN 67530으로 측정)보다 큰 것이 좋다. 바람직한 실시예에서는 상기 면에서의 광택은 110 이상이고, 보다 바람직한 실시예로는 120이상이다. 따라서, 상기 필름 표면은 인쇄용, 또는 금속화 등을 위한 추가적인 기능성 코팅에 특히 적합하다.

기저층과 외층 사이에는 또 다른 중간층이 선택적으로 배치될 수도 있다. 상기층은 또한 기저층용으로 기재된 중합체로 구성될 수 있다. 보다 바람직한 실시예에서, 상기 중간층은 기저층에 사용된 폴리에스테르들로 구성된다. 상기 중간층은 또한 하기에 기재된 통상의 첨가제를 함유할 수도 있다. 중간층의 두께는 일반적으로 0.3 μm 이상이고, 바람직하게는 0.5~15 μm , 보다 바람직하게는 1.0~10 μm 이며, 특히 바람직하게는 1.0~5 μm 이다.

본 발명에 따른 2층 및 특히 바람직한 3층 필름에 대한 실시예에서, 상기 외층(A)의 두께는 0.7~8.0 μm , 바람직하게는 1.0~7.0 μm , 보다 바람직하게는 1.3~6.0 μm 이다. 상기 외층(A)의 두께가 8.0 μm 을 초과하면, 필링력이 현저히 증가하여 바람직하지 않게 된다. 또한, 필름의 필링 특성이 손상된다. 반대로 상기 외층(A)의 두께가 0.7 μm 미만이면, 필름은 더이상 바람직한 필링 특성을 갖지 않는다.

다른 비시일성 외층(C)의 두께는 상기 외층(A)의 두께와 동일하거나 또는 다를 수 있다; 이 층의 두께는 일반적으로 0.5~5 μm 이다.

본 발명의 폴리에스테르 필름의 층 두께는 넓은 범위 내에서 다양할 수 있다. 이는 바람직하게는 3~200 μm , 특히 4~150 μm , 보다 바람직하게는 5~100 μm 이며, 여기서 기저층(B)의 비율은 층 두께의 45~97%인 것이 바람직하다.

기저층 및 다른 층들은 안정화제(UV, 가수분해), 방염물질 혹은 충진제 등과 같은 통상의 첨가제를 추가로 함유할 수도 있다. 이들은 용융 전에 중합체 혹은 중합체 혼합물에 적절하게 첨가된다.

본 발명은 또한 필름의 제조 방법을 제공한다. 본 발명의 필러블 외층(A)를 제조하기 위하여, 특정 중합체(폴리에스테르 I, 폴리에스테르 II, 경우에 따라 추가중합체 예를 들어, 폴리에스테르-비상용 중합체[항-PET 중합체], 입자용 마스터배치)은 상기 외층(A)의 압출기에 직접 주입되는 것이 적절하다. 상기 재료들은 약 200~280°C에서 압출될 수 있다. 제조 공학적 관점에서 볼 때(다른 구성분의 혼합), 상기 외층(A)의 중합체 압출은 가스 제거 수단을 갖는 이축 압출기를 사용하여 수행되는 것이 특히 바람직한 것으로 판명되었다.

기저층(B)용 중합체, 및 존재할 수도 있는 또 다른 외층(C) 및 경우에 따라 적절하다면 중간층용 중합체가 또 다른 압출기를 통해 (공압출)시스템에 적절하게 주입된다. 용융물을 다층 다이에서 편평한 용융 필름으로 성형되고 서로 겹쳐놓는다. 뒤이어, 다층 필름을 냉각 로울 및 경우에 따라 추가의 로울에 의해 인출하고 경화시킨다.

필름의 이축 연신은 연속하여 수행된다. 필름의 동시 연신 또한 가능하나, 필수는 아니다. 순차 연신(sequential stretching)에서는, 먼저 종방향(기계방향=MD)으로 연신하고 뒤이어 횡방향(기계방향에 직각=TD)으로 연신하는 것이 바람직하다. 종방향 연신은 바람직한 연신율에 따라 다른 속도로 회전하는 두 개의 로울에 의해 수행될 수 있다. 횡방향 연신은, 적절한 텐더프레임(tender frame)을 사용하는 것이 일반적이다.

상기 연신이 수행되는 온도는 넓은 범위 내에서 다양할 수 있고 필름의 바람직한 특성들에 의해 좌우된다. 일반적으로 종방향 연신(길이방향 배향=MDO)이 수행되는 온도는 60~130°C(가열온도 60~130°C)이고, 횡방향 연신(횡방향 배향=TDO)이 수행되는 온도는 90°C(연신 시작)~140°C(연신 종료)이다. 종방향 연신율은 2:1~5.5:1, 바람직하게는 2.3:1~5.0:1이고, 횡방향 연신율은 일반적으로 2.4:1~5.0:1, 바람직하게는 2.6:1~4.5:1이다.

종방향 연신(MDO)에서 이축연신이 수행되는 바람직한 온도범위는 60~120°C이다. 종방향 연신에서 필름의 가열 온도는 60~115°C이다. 횡방향 연신(TDO)에서, 필름의 온도 범위는 90°C(연신 시작)~140°C(연신 종료)이다. 바람직한 온도 범위 내에서 종방향 연신율의 범위는 2.0:1~5.0:1, 바람직하게는 2.3:1~4.8:1이다. 횡방향 연신율은 일반적으로 2.4:1~5.0:1, 바람직하게는 2.6:1~4.5:1이다.

종방향 연신(MDO)에서 이축연신이 수행되는 보다 바람직한 온도범위는 60~110°C이다. 종방향 연신에서 필름의 가열 온도는 60~105°C이다. 횡방향 연신(TDO)에서, 필름의 온도 범위는 90°C(연신 시작)~140°C(연신 종료)이다. 보다 바람직하게는, 상기 온도 범위 내에서 종방향 연신율의 범위는 2.0:1~4.8:1, 바람직하게는 2.3:1~4.6:1이다. 횡방향 연신율은 일반적으로 2.4:1~5.0:1, 바람직하게는 2.6:1~4.5:1이다.

MDO에서 바람직한 및 보다 바람직한 온도는 외층(A)의 로울(금속, 세라믹 혹은 특히 코팅된 로울 표면)로의 부착 행위를 고려하여야 한다.

횡방향 연신 전에, 필름의 일면 또는 양면이 잘 알려진 공정에 의해 인라인 코팅될 수 있다. 상기 인라인 코팅은 금속층 혹은 인쇄 잉크와 필름 사이에 부착력을 개선하고, 정전기 성능, 공정성 등 그 밖에 추가적으로 필름에 개선된 차단 특성을 줄 수 있다. 후자는 EVOH, PVOH 등과 같은 차단 코팅제를 도포함으로서 얻어질 수 있다. 이 경우에, 비시밀성면, 예를 들면 상기 필름의 (C)면에 이러한 층을 도포하는 것이 바람직하다.

후속하는 열고정 단계에서, 본 발명에 따른 수축률을 얻기 위하여 상기 필름을 약 0.1~10초동안 150~200°C으로 유지한다. 고정시간 설정과 고정 온도 설정은 원하는 수축률만으로 지배된다. 비교적 높은 수축률이 요구되는 경우, 고정시간은 상대적으로 짧게 설정되고, 고정온도는 상대적으로 낮게 설정되어야 한다. 그 후, 필름을 통상의 방법으로 권취한다.

본 발명의 또다른 이점은 본 발명에 따라 제조된 필름의 제조 원가는 표준 폴리에스테르로 제조된 필름의 비용보다 실질적으로 높지 않다는 점이다. 또한, 필름의 제조 공정시에, 필름의 물리적 특성에 심각한 악영향을 주지 않으면서 필름의 제조 공정 중에 발생하는 오프컷 물질들을 분쇄물로서 필름의 제조에 필름의 총중량을 기준으로 60중량%, 바람직하게는 5~50중량%까지 재사용할 수 있다는 점이다.

본 발명에 따른 상기 필름은 또한 식품의 포장재 및 다른 소비재 상품, 특히 포장의 개봉용으로 사용되는 필러블 폴리에스테르 필름으로 식품의 포장이나 트레이에서의 다른 소비재 상품들에 특히 적합하다.

본 발명에 의한 필름의 가장 중요한 특성들을 하기의 표(표1)에 다시 한번 일괄하여 요약하였다.

[표 1]

외층(A)

	본 발명의 범위	바람직한 범위	보다 바람직한 범위	단위	측정방법
방향족 디카르복시산으로부터 형성된 본발명 폴리에스테르에서의 유니트 비율	12~89	30~84	40~82	몰%	
지방족 디카르복시산으로부터 형성된 본발명 폴리에스테르에서의 유니트 비율	11~88	16~70	18~60	몰%	
폴리에스테르 I	0~50	5~45	10~40	중량%	
폴리에스테르 II	50~100	55~95	60~90	중량%	
입자직경 d_{50}	3.0~12	3.5~11	4.0~10.	μm	
충진제 농도	2.0~10.0	2.5~9.0	3.0~8.0	중량%	
외층(A)의 두께	0.7~8.0	1.0~7.0	1.3~6.0	μm	
입자직경/총두께 비율	>/=1.5	>/=1.7	>/=2.0		
적어도 일방향에서의 필름의 수축률	>/=5	>/=8	>/=10	%	DIN 40634

특성

필름두께	3~200	4~150	5~100	μm	
PET트레이에서 OL(A)의 최소시일링 온도	165	160	155	°C	
PET트레이에서 OL(A)의 시일 심 강도	1.5~8	2.0~8	2.5~8	N/15mm	
외층A 및 C의 광택	>70 및 >100	>75 및 >110	>80 및 >120		DIN 67530

필름의 불투명도, 투명 버전	<20	<16	<12	%	ASTM-D 1003-52
-----------------	-----	-----	-----	---	-------------------

OL: 외층, >/ = 크거나 같음.

원료 및 필름을 특성짓기 위하여, 하기의 측정 방법을 본 발명의 목적을 위해 사용하였다.

평균직경(d_{50})의 측정

평균 직경(d_{50})을 측정하기 위하여 레이저 주사(다른 측정 기구로는 동일한 측정 원리를 사용하는 Horiba LA 500 또는 Sympathec Helos가 있다.)에 의해 Malvern Mast Sizer(영국, Malvern Instruments Ltd.)의 레이저를 이용하여 측정하였다. 시험을 위해서, 샘플을 큐벳에 물과 함께 주입하여 측정 기구 내에 배치하였다. 레이저는 상기 분산을 주사하고, 그 신호를 눈금선과 비교하여 입자 사이즈를 측정하는데 사용할 수 있다. 입자 크기 분포는 2개의 변수, 즉 평균 값(d_{50} , 평균 값의 위치 측정) 및 SPAN 98로 잘 알려진 분산도(입자 직경의 분산도 측정)에 의해 결정된다. 측정 절차는 자동으로 이루어지며, d_{50} 값의 수학적 계산을 포함한다. d_{50} 값은 (상대)누적 입자 크기 분포곡선으로부터 결정된다.: 50% 세로좌표와 누적곡선의 교차점으로 가로축상의 바람직한 d_{50} 값(평균값으로 알려진)을 직접 구한다.

SPAN 98의 측정

분산 정도, SPAN 98을 측정하기 위해 평균직경 d_{50} 의 측정에 대해 상기에서 설명한 것과 동일한 시험장치를 사용하였다. SPAN 98은 다음과 같이 정의된다.

$$\text{SPAN98} = \frac{d_{98} - d_{10}}{d_{50}}$$

또한 (상대)누적 입자 크기 분포곡선은 d_{98} 및 d_{10} 을 측정 원리로서 다시 사용된다.(상기 "평균 입자 직경 d_{50} 의 측정" 참조) 98% 세로좌표와 누적곡선의 교차점으로 가로축 사이의 소정의 d_{98} 값을 직접 구하고, 10% 세로좌표와 누적곡선의 교차점으로 가로축 상의 소정의 d_{10} 값을 직접 구한다.

SV 값

중합체의 SV 값은 Ubbelohde 점도계에서 25°C로 1%의 디클로로아세트산 중에서 상대 점도(n_{rel})을 측정함으로서 결정하였다. SV 값은 다음과 같이 정의된다.:

$$\text{SV} = (n_{\text{rel}} - 1) * 1000$$

유리전이온도(Tg)

유리전이온도(Tg)는 DSC(시차주사열량계)에 의해 필름 샘플을 사용하여 측정하였다. 사용된 기구는 Perkin-Elmer DSC 1090이었다. 가열률은 20K/분이었고, 샘플의 중량은 약 12mg이었다. 열적 기록을 제거하기 위하여, 상기 샘플을 300°C로 예비가열하고, 상기 온도에서 5분간 유지한 후, 뒤이어 액상질소로 식혔다. 온도기록은 단계 높이의 절반에서의 온도로서 유리전이온도(Tg)용 온도를 찾는데 사용되었다.

시일시임강도(필링력)

시일시임강도를 측정하기 위하여, 필름 스트립(길이 100mm × 폭 15mm)을 적절한 트레이 스트립에 배치하고, 설정온도 > 140°C, 시일시간 0.5초 및 시일압력 4bar로 시일하였다.(시일링 장치: 독일, Brugger사의 HSG/ET, 양면이 가열된 시일링 조어) 도2에 따라, 상기 시일링 스트립을 인장 시험 기구(독일, Zwick사)내에서 조오하였고, 시험 스트립을 분리하는데 요구되는 힘, 즉 180°시일시임강도는 제거율 200mm/분에서 측정되었다. 상기 시일 시임 강도는 필름 스트립 15mm 당 N 으로 표시한다.(예를 들면, 3N/15mm)

최소시일링온도 측정

시일 시임 강도의 측정용으로 상기에 언급한 대로 Brugger HSG/ET 시일링 장치를 사용하여 열시일된 샘플(시일 시임 15mm × 100mm)을 제조하고, 상기 필름은 시일링 압력 4bar, 시일링 시간 0.5초인 2개의 시일링 조어에 의해 다른 온도에서 시일한다. 180°시일 시임 강도는 시일 시임 강도의 측정용으로서 측정되었다. 최소 시일 시임 온도는 시일 시임 강도가 최소 1.0N/15mm로 얻어질 때의 온도이다.

조도

필름의 조도(Ra)는 컷오프 0.25mm에서 DIN 4768로 측정되었다. 이는 유리판에서 측정하지 않고 환에서 측정하였다. 이 환 측정법은, 두 면 중 어느쪽도 제3면(예를 들면 유리)과 닿지 않도록 환으로 조오된다.

백색도

백색도는 일반적으로 20개이상의 필름을 겹겹히 쌓아 두는 것을 이용하여 Berger에 따라 측정된다. 백색도는 R^{ELREPHO} 전자 리미션 포토미터(remission photometer)(Zeiss, Oberkochem, 독일), 표준조사 C, 2°정규관측기를 이용하여 측정된다. 백색도는 $W = RY + 3RZ - 3RX$ 로서 정의된다. ($W =$ 백색도, $RY, RZ, RX = Y, Z, X$ 색측정 필터가 사용되는 경우의 적절한 반사율) 사용된 백색표준은 황산바륨 프레스케이트(presscake)이다 (DIN 5033, 파트 9). 이해 가능 한 예로는 Hansl Loos, "Farbmessung" [색 측정], Verlag Beruf und Schule (1989).

빛 투과도/투명성

빛 투과도/투명성은 입사광의 량에 대한 투과되는 빛의 전체 량의 비를 말한다. 빛 투과도는 "Hazegard plus" 기기 (Pausch-Messtechnik, Haan, 독일)로 ASTM D 1003에 따라 측정되어진다.

광택

필름의 광택은 DIN 67530에서 측정하였다. 반사값은 필름 면의 특정 광학파라미터로서 측정되었다. 표준 ASTM-D 523-78 및 ISO 2813에 기초하여, 입사각은 20°로 설정하였다. 광빔은 편평한 시험면을 설정된 입사각도로 때리고 반사 또는 산란한다. 광전자 검출기에 입사되는 광선이 전기적인 비례변수로서 나타난다. 측정된 값은 치수가 없으며 입사각과 함께 나타내어야 한다.

인장 강도

필름의 인장강도는 DIN 53455에 따라 측정하였다. 팽창률은 1%/분; 23°C; 상대습도 50%이다.

탄성 계수

필름의 탄성계수는 DIN 53457에 따라 측정하였다. 팽창률은 1%/분; 23°C; 상대습도 50%이다.

수축

필름의 수축은 DIN 40634에 따라 측정하였다. 시험 조건은 100°C에서 15분으로 하였다.

하기의 실시예에 본 발명을 도시하였다.

<실시예 1>

폴리에틸렌 테레프탈레이트 칩을 잔류수분함량이 50ppm이하가 될때까지 160°C에서 건조하고, 기저층(B)용 압출기에 공급하였다. 폴리에틸렌 테레프탈레이트 칩 및 입자들은 비시밀성 외층(C)용 압출기(가스배출수단을 갖춘 이축 압출기)에 공급하였다. 하기 테이블에 기재된 제조 조건에 따라, 원료를 2개의 압출기에서 각각 용융하고 균질화하였다.

또한, 열시밀성 필러블 외층(A)용으로 폴리에스테르 I, 폴리에스테르 II 및 SiO₂ 입자의 혼합물을 제조하였다. 표2에서, 두 폴리에스테르 I 및 II에 존재하는 디카르복시산 및 글리콜의 특정비율을 몰%로 명시하였고, 또한 상기 혼합물에 존재하는 구성분의 특정비율도 명시하였다. 상기 혼합물을 시밀성 필러블 외층(A)용으로 가스를 제거하여 이축 압출기에 주입하였다. 하기의 표에 기재된 제조 조건에 따라, 원료 물질을 이축 압출기 내에서 용융하고 균질화하였다.

3층 다이에서의 공압출 후, 3개의 용융 스트립을 서로 겹친 후 다이 립을 통해 배출하였다. 수득된 용융 필름을 냉각한 후, 종방향 및 횡방향 배향을 단계적으로 수행하여 총 두께가 25μm인 ABC 구조의 3층 필름을 제조하였다. 외층(A)의 두께는 3.0μm이며, 외층(C)의 두께는 1.1μm이다.(표2 참조)

외층(A)는 하기의 혼합물이다:

45중량%의 SV값이 850인 폴리에스테르 I(= 에틸렌 테레프탈레이트 78몰%, 에틸렌 이소프탈레이트 22몰%의 공중합체). 폴리에스테르 I의 유리 전이 온도는 약 75°C이다. 폴리에스테르 I은 추가로 입자직경(d_{50})이 5.5μm이고 SPAN98이 1.8인 R^Slysia 440(합성SiO₂, Fuji사, 일본)을 10.0중량% 함유한다. 외층 두께(d_A)에 대한 입자 직경(d_{50})의 비율은 1.83:1이다.(표2 참조)

55중량%의 SV값이 1000인 폴리에스테르 II(= 에틸렌 아젤레이트 40몰%, 에틸렌 테레프탈레이트 50몰%, 에틸렌 이소프탈레이트 10몰%의 공중합체). 상기 폴리에스테르 II의 유리 전이 온도는 약 0°C이다.

기저층(B):

SV값이 800인 폴리에틸렌 테레프탈레이트 100중량%

외층(C)는 하기의 혼합물이다:

85중량%의 SV값이 800인 폴리에틸렌 테레프탈레이트

15중량%의 d_{50} 값이 $2.5\mu\text{m}$ 이고, SPAN98이 1.9인 폴리에틸렌 테레프탈레이트 99중량%(SV값 800)과 Sylobloc^R 44H(합성 SiO₂, Grace사, Worms) 1.0중량%의 마스터배치.

각 공정 단계의 제조 조건은 다음과 같다.

입출	온도	A종: B종: C종:	230 280 280	°C °C °C
	인출로울의 온도		20	°C
종방향 연신	가열온도		70-100	°C
	연신온도		102	°C
	종방향연신율		3.8	
횡방향 연신	가열온도		100	°C
	연신온도		130	°C
	횡방향연신율		3.5	
고정	온도		160	°C
	시간		2	s

표3은 필름의 특성을 나타낸다. 측정값에 따르면(컬럼 2), CPET 트레이에 대한 필름의 최소 시일링 온도는 152°C이다. 상기 필름을 CPET 트레이에 160, 180 및 200°C로 시일하였다.(시일링 압력 4bar, 시일링 시간 0.5초) 뒤이어, 본 발명의 필름의 결합 스트립과 CPET 트레이를 앞서 언급한 측정 방법(도2 참조)에 따라 인장 강도시험기로 분리하였다. 모든 시일링 온도에서, 상기 필름은 도3b에 따른 트레이로부터의 바람직한 필링오프(peeling off)가 관찰되었다. 측정된 시일 시임 강도는 컬럼 3에 기재하였다. 모든 시일링 온도에서, 필러블 필름이 얻어졌다. 시일 시임 강도는 낮은 범위, 즉 필름이 힘을 가하지 않아도 트레이로부터 제거될 수 있는 범위 이내였다. 또한, 필름은 요구되는 자기환기 특성을 나타내었으며, 우수한 광학특성을 가졌고, 바람직한 취급 특성 및 바람직한 가공특성을 나타내었다.

<실시예 2>

실시예 1과 비교하여, 상기 시일성 외층(A)용 혼합물의 조성을 변경하였다. 남아있는 각 구성분의 조성은 실시예 1과 비교할 때 변하지 않았다. 혼합물은 하기의 원료 비율로 구성되었다.

·폴리에스테르 I = 40 중량%

·폴리에스테르 II = 60 중량% 및

상기 혼합물에서 폴리에스테르 II의 비율이 증가함에 따라, 종방향연신에 있어서의 공정 변수들은 수정되어졌다. 종방향연신의 새로운 조건은 다음의 표에 기재한다.

종방향 연신	가열온도	70-95	°C
	연신온도	97	°C
	종방향 연신율	3.7	

상기 필름의 CPET 트레이에 대한 최소 시일링 온도는 150°C이다. 모든 시일링 온도에서, 상기 필름은 도3b에 따른 트레이로부터의 바람직한 필링오프(peeling off)를 나타내었다. 측정된 시일 시임 강도는 컬럼3에 기재하였다. 모든 시일링 온도에서, 필러블 필름이 다시 얻어졌다. 본 발명의 필름의 시일 시임 강도는 실시예 1의 것보다 높았다. 상기 값들은 중간범위내에 있어서 필름을 힘을 가하지 않고도 트레이로부터 제거되어질 수 있다. 자기환기, 광학적 특성, 취급 및 가공특성은 실시예 1의 것과 동일하였다.

<실시예 3>

실시예 2와 비교하여, 상기 시일성 외층(A)용 혼합물의 조성을 변경하였다. 남아있는 각 구성분의 조성은 실시예 1과 비교할 때 변하지 않았다. 혼합물은 하기의 원료 비율로 구성되었다.

· 폴리에스테르 I = 30 중량%

· 폴리에스테르 II = 70 중량% 및

상기 혼합물에서 폴리에스테르 II의 비율이 증가함에 따라, 종방향 연신에서의 공정 변수들은 수정되어졌다. 종방향 연신의 새로운 조건은 다음의 표에 기재한다.

종방향 연신	가열온도	70~90	°C
	연신온도	93	°C
	종방향 연신율	3.5	

상기 필름의 CPET 트레이에 대한 최소 시일링 온도는 149°C이다. 모든 시일링 온도에서, 상기 필름은 도3b에 따른 트레이로부터의 바람직한 필링오프(peeling off)를 나타내었다. 측정된 시일 시임 강도는 컬럼3에 기재하였다. 모든 시일링 온도에서, 필러블 필름이 다시 얻어졌다. 본 실시예의 필름의 시일 시임 강도는 실시예 1의 것과 필적할 수준이었다. 자기환기성, 광학적 특성, 필름의 취급 특성 및 가공 특성은 실시예 1의 것과 동일하였다.

<실시예 4>

실시예 3과 비교하여, 시일성 외층(A)의 폴리에스테르 II의 조성을 달리하였다. 외층(A)에 사용된 혼합물은 하기의 원료 비율로 구성된다.

20중량%의 폴리에스테르 I, 항블로킹제의 농도를 제외하고는 실시예 1과 동일. 폴리에스테르 I은 현재 입자직경(d_{50})이 5.5μm이고, SPAN98이 1.8인 ^RSylisia(합성 SiO₂, Fuji, 일본) 20.0중량%를 함유한다.;

80중량%의 폴리에스테르 II, ^RVitel1912(폴리에스테르, Bostik-Findley사, 미국; 아젤리아산, 세바신산, 테레프탈산, 이소프탈산 및 다른 디카르복시산이 약 40/1/45/10/4의 비율로 구성된 디카르복시산을 포함하고, 디올 성분으로서 에틸렌글리콜을 적어도 60몰% 포함). 폴리에스테르 II의 유리 전이 온도는 약 -1°C이다.

또한, 기저층(B) 역시 변화되었다. 기저층(B)는 현재 다음과 같은 원료조성을 함유하게 된다.

기저층(B):

SV 값이 760이며, 에틸렌이소프탈레이트 12몰%와 에틸렌테레프탈레이트 88몰%를 함유하는 공중합체 100중량%

종방향 연신에서의 공정 매개변수는 실시예 3의 것과 동일하였다. 본 발명에 의해 제조된 필름의 CPET 트레이에 대한 최소 시일링 온도는 138°C이다. 모든 시일링 온도에서, 상기 필름은 도3b에 따라 트레이로부터의 바람직한 필링오프를 나타내었다. 측정된 시일 시임 강도를 컬럼 3에 기재하였다. 모든 시일링 온도에서, 필러블 필름이 다시 얻어졌다. 큰 힘을 가지 않고도 트레이로부터 상기 필름을 제거할 수 있도록 중간 범위 내에 있었다. 자기환기성, 광학적 특성, 필름의 취급 특성 및 가공 특성은 실시예 1의 것과 동일하였다.

<비교예 1>

실시예 1과 비교하여, 시일성 층(A)의 조성을 변경하였다. 외층(A)에서, 방향족 산을 기재로 한 폴리에스테르 I 만을 사용하였다.;

외층(A):

100중량%의 SV 값이 850인 폴리에스테르 I (= 에틸렌 테레프탈레이트 78몰% 및 에틸렌 이소프탈레이트 22몰%의 공중합체). 폴리에스테르 I의 유리전이 온도는 약 75°C이다. 또한, 폴리에스테르 I은 ^RSylisia 430 5.0%을 함유한다.

각 공정 단계에서의 제조 조건이 종방향 연신에서 외층 원료의 유리 전이 온도에 적용되었다.

종방향 연신	가열온도	70~115	°C
	연신온도	120	°C
	종방향 연신율	4	

표 3은 필름의 특성을 나타낸다. 시일링층은 심하게 착색되고 안료들은 시일링층에서 약한 부분을 구성하였고, 명시된 시일링 온도에서 어느 것에서도 필러블 필름이 얻어지지 않았다. 트레이로부터 필름을 제거시에, 필름은 즉시 찢어졌고 도3a에 따른 다이아그램을 나타내었다. 상기 필름은 웰더블(weldable) 작용을 보였고 이는 기재된 목적을 달성하는데는 부적합하였다.

<비교 예 2>

WO 02/26439호의 실시예 1을 다시 제조하였다. 표3에 상기 필름의 특성을 나타내었다. 비록 상기 필름은 요구되는 자가환기성을 나타내고 있지만, 본 발명에 의한 것보다 제조에 있어 2배가 비싸며, 또한, 트레이로부터 라미네이트를 제거하였을 때 확인하게 실이 형성되는 것이 관찰되었다. 이는 착색부족 및 지방족 성분의 특히 높은 함량에 기인하는 것 같다.

<비교 예 3>

EP-A-0 035835호의 실시예 5를 다시 제조하였다. 표3에 상기 필름의 특성을 나타내었다. 명시된 시일링 온도 어느것에서도 필러블 필름이 얻어지지 않았다. 트레이로부터 필름을 제거시에, 필름은 즉시 찢어졌고 도3a에 따른 다이아그램을 나타내었다. 상기 필름은 웰더블 작용을 보였고, 이는 기재된 목적을 달성하는데는 부적합하였다.

<비교 예 4>

EP-A 0 379190호의 실시예 1을 다시 제조하였다. 표3에 상기 필름의 특성을 나타내었다. 명시된 시일링 온도 어느것에서도 필러블 필름이 얻어지지 않았다. 트레이로부터 필름을 제거시에, 필름은 즉시 찢어졌고 도3a에 따른 힘-경로 다이아그램을 나타내었다. 상기 필름은 웰더블 작용을 보였고, 이는 기재된 목적을 달성하는데는 부적합하였다.

<비교 예 5>

EP-A 0 379190호의 실시예 22를 다시 제조하였다. 표3에 필름의 특성을 나타내었다. 명시된 시일링 온도 어느것에서도 필러블 필름이 얻어지지 않았다. 트레이로부터 필름을 제거시에, 필름은 즉시 찢어졌고 도3a에 따른 힘-경로 다이아그램을 나타내었다. 상기 필름은 웰더블 작용을 보였고, 이는 기재된 목적을 달성하는데는 부적합하였다.

필름들의 조성은 표2에, 측정된 필름특성은 표3에 명시되었다.

[표 2]

	폴리에스테르I 조성				폴리에스테르II							
	TA	IA	EG	NG	AzA	SeA	AdA	TA	IA	EG	BD	FA
	물%				물%							
실시예1	78	22	100		40			50	10	100		
실시예2	78	22	100		40			50	10	100		
실시예3	78	22	100		40			50	10	100		
실시예4	78	22	100		40	1		45	10	>60		4
비교예1	78	22	100		-	-	-	-	-	-	-	-
비교예2	-	-	-		45	-	-	55	-	100	-	-
비교예3	82	18	100		-	-	-	-	-	-	-	-
비교예4	-	-	-			10		90		100		
비교예5	100	-	85	15	-	31.5	2.4	65	1	95	4.6	

P I / P II / 항PET 폴리머비 중량%	P I / P II / 항 PET폴리머 뉴리선이온 도 °C	필름 구조	필름 두께 μm	외층 두께		(A)에서의 입자			d ₅₀ /d ₍₅₀₎ BI	
				(A)	(C)	식성	SPAN98	농도		
				μm	μm	-	-	중량%		
실시예1	45/55	75/0	ABC	25	3	1.1	5.5	1.8	4.50	1.83
실시예2	40/60	75/0	ABC	25	3	1.1	5.5	1.8	4.00	1.83
실시예3	30/70	75/0	ABC	25	3	1.1	5.5	1.8	3.00	1.83
실시예4	20/80	75/-1	ABC	25	3	1.1	5.5	1.8	4.00	1.83
비교예1	100/0/0/	75	ABC	25	3	1	5.5	1.8	5	1.83
비교예2	-	75	ABC	70	2	-	-	-	-	
비교예3	100/0/0/	75	AB	20	2.98	-	1.5+5	-	0.3	1.68
비교예4	0/100/0/	약50	AB	17.2	4.1	-	-	-	-	-
비교예5	50/50/0/	약20	AB	11.5	2.5	-	2	-	0.25	0.8

TA: 테레프탈레이트, IA: 이소프탈레이트, EG: 에틸렌, BD: 부탄, NG: 네오펜틸, AzA: 아젤레이트, SeA: 세바케이트, AdA: 아디페이트, FA: 또다른 디카르복시산 및 글리콜

[표 3]

트레이	최소실험 온도 °C	트레이에 대한 시일 시임 강도			필 테스트 (=필름 성능)	불투명도 %	TD에서의 수축율 %	조도 Ra	
		160°C	180°C	200°C				A면	C면
		N/15mm						μm	
실시예1	CPET	152	1.7	2.5	4.4	++++	15	8	225 60
실시예2	CPET	150	2.1	3.8	7.1	++++	12	8	220 60
실시예3	CPET	149	1.5	2.6	5.1	++++	11	8	210 60
실시예4	CPET	138	4.8	4.7	6.1	++++	13	10	222 60
비교예1	CPET	105	3.5	5.0	8.0	-	12	-	310 60
비교예2	CPET	109	4.5	5.0	6.5	++	10	50	35 60
비교예3	CPET	109	4.2	5.5	8.1	-	-	-	69 25
비교예4	CPET	112	2.0	4.0	6.0	-	-	-	33 20
비교예5	CPET	110	3.0	4.0	5.0	-	-	-	120 22

필링시험: + + + + : 모든 시일링 온도에서, 필름은 트레이로부터 찢어짐이 시작되거나 계속되지 않고 벗겨짐(peeled), 높은 시일 시임 강도에서 높은 온도 범위일지라도 트레이로부터 결점없이 부드럽게 필링됨.

-: 모든 시일링 온도에서, 트레이로부터 제거시에 필름이 찢어지기 시작함.

+ + : + + + + 과 -의 사이

발명의 효과

본 발명은 트레이에 대해, 특히 APET/CPET 또는 CPET로 제조된 트레이에 대해 눈에 띠는 필링특성을 갖는 공압출 열시일성 필러블 이축배향 폴리에스테르 필름을 제공하는 것이다. 종래 기술의 필름들이 가진 단점은 더이상 없으며, 경제적으로 제조될 수 있다. 본 발명의 필름은 우수한 자기환기성, 부착력, 광학특성 및 제조특성을 가지며, 필름의 제조 공정에서, 분쇄물을 필름의 특성 중, 물리적, 그리고 특히 광학적 특성에 눈에 띠는 약영향 없이 60중량%까지 압출 공정에 재사용 할 수 있다는 것을 보장한다. 또한, 상기 필름은 고속 기계에서 제조될 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

기저층(B)과, APET/CPET 및 CPET로부터 필러블한 열시일성 외층(A)를 함유하며, 상기 외층(A)는

a) 80~98중량%의 폴리에스테르 및

b) (외층(A)의 질량을 기초로) 2~10중량%의 중간 입자 직경(d_{50})이 3~12 μm 인 무기 및/또는 유기 입자로 구성되며, 여기서,

c) 상기 폴리에스테르는 적어도 하나 이상의 방향족 디카르복시산으로부터 유래된 유니트 12~89몰% 및 적어도 하나 이상의 지방족 디카르복시산으로부터 유래된 유니트 11~88몰%로 구성되고, 상기 디카르복시산의 합은 100몰%를 이루도록 구성되며,

d) 입자 직경(d_{50}) 및 외층(A)의 총두께(d_A)로부터 계산된 비율이 1.5보다 같거나 크며,

필름의 수축율은 15분간 100°C에서 측정하여 적어도 일방향으로 5%를 초과하는 공압출, 이축배향 폴리에스테르 필름.

청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 외층(A)의 두께(d_A)는 0.7~8 μm 인 것을 특징으로 하는 폴리에스테르 필름.

청구항 3.

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 방향족 디카르복시산은 테레프탈산, 이소프탈산 및 2,6-나프탈렌디카르복시산 중 하나 이상으로 선택된 것임을 특징으로 하는 폴리에스테르 필름.

청구항 4.

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 지방족 디카르복시산은 숙신산, 피메르산, 수베르산, 아젤리아산, 세바신산, 글루타르산 및 아디프산 중 하나 이상으로 선택된 것임을 특징으로 하는 폴리에스테르 필름.

청구항 5.

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 외층(A)의 폴리에스테르는 디카르복실레이트의 총 중량 또는 알킬렌의 총 중량 각각을 기초로,

테레프탈레이트 12~89몰%,

이소프탈레이트 0~25몰%,

아젤레이트 11~88몰%,

세바케이트 0~50몰%,

아디페이트 0~50몰%, 및

에틸렌, 또는 부틸렌 30몰% 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리에스테르 필름.

청구항 6.

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, APET/CPET 또는 CPET 트레이에 대한 상기 외층(A)의 최소 시일링 온도는 165°C 이하인 것을 특징으로 하는 폴리에스테르 필름.

청구항 7.

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, APET/CPET 또는 CPET 트레이에 대한 상기 외층(A)의 시일 시임 강도는 적어도 1N/15mm(필름두께의)인 것을 특징으로 하는 폴리에스테르 필름.

청구항 8.

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 외층(A)용 폴리에스테르는 2개의 폴리에스테르 I 및 II로부터 제조된 것을 특징으로 하는 폴리에스테르 필름.

청구항 9.

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 폴리에스테르 I은 하나 이상의 방향족 디카르복실레이트 및 하나 이상의 지방족 알킬렌으로 구성되는 것을 특징으로 하는 폴리에스테르 필름.

청구항 10.

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 폴리에스테르 I은 테레프탈레이트 유니트, 이소프탈레이트 유니트 및 에틸렌 유니트를 함유하는 것을 특징으로 하는 폴리에스테르 필름.

청구항 11.

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 외층(A)에서의 상기 폴리에스테르 I의 비율은 0~50중량%인 것을 특징으로 하는 폴리에스테르 필름.

청구항 12.

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 폴리에스테르 I의 유리 전이 온도는 50°C 이상인 것을 특징으로 하는 폴리에스테르 필름.

청구항 13.

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 폴리에스테르 II는 하나 이상의 방향족 디카르복실레이트, 하나 이상의 지방족 디카르복실레이트 및 하나 이상의 지방족 알킬렌으로 구성되는 것을 특징으로 하는 폴리에스테르 필름.

청구항 14.

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 폴리에스테르 II는 아젤레이트 유니트, 테레프탈레이트 유니트, 이소프탈레이트 유니트, 및 에틸렌 유니트를 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리에스테르 필름.

청구항 15.

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 외층(A)에서의 상기 폴리에스테르 II의 비율은 50~100중량%인 것을 특징으로 하는 폴리에스테르 필름.

청구항 16.

제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 폴리에스테르 II의 유리 전이 온도는 20°C 미만인 것을 특징으로 하는 폴리에스테르 필름.

청구항 17.

제1항 내지 제16항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 필름은 3층이며, A-B-C 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 폴리에스테르 필름.

청구항 18.

제1항 내지 제17항 중 어느 한 항에 있어서, 외층(A) 및 외층(C)는 무기 또는 유기입자를 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리에스테르필름

청구항 19.

제1항 내지 제18항 중 어느 한 항에 있어서, 외층(A)에서의 입자들은 입자 직경 분포가 SPAN 98에 의해 기술되는 분산도가 ≤ 2 인 것을 특징으로 하는 폴리에스테르 필름.

청구항 20.

제1항 내지 제19항 중 어느 한 항에 있어서, 기저층(B)는 적어도 80중량%의 열가소성 폴리에스테르를 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리에스테르 필름

청구항 21.

제1항 내지 제20항 중 어느 한 항에 있어서, 기저층(B)의 폴리에스테르는 테레프탈레이트 유니트 및/또는 이소프탈레이트 유니트, 및 에틸렌 유니트를 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리에스테르 필름

청구항 22.

- 공압출로 다층필름을 형성하고, 용융물을 성형하여 편평한 용융필름을 제공하는 단계,
- 필름을 이축연신하는 단계, 및
- 연신된 필름을 열 고정하는 단계를 포함하는 청구항1 내지 21기재의 폴리에스테르 필름의 제조방법

청구항 23.

제22항에 있어서, 필름의 수축율을 향상시키기 위해, 상기 열고정의 단계에서 고정시간 및 고정온도를 낮추는 것을 특징으로 하는 폴리에스테르 필름의 제조방법.

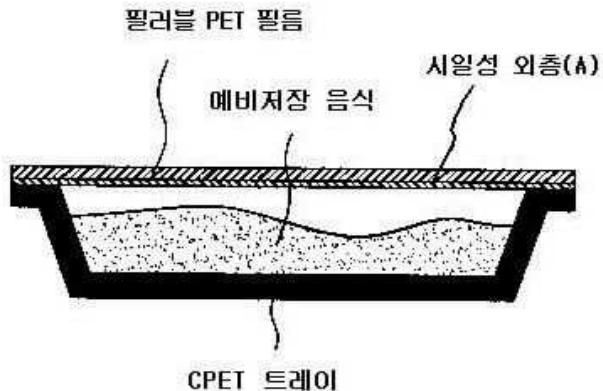
청구항 24.

제1항 내지 제21항 중 어느 한 항의 폴리에스테르 필름을 APET/CPET 또는 CPET 트레이용 리드(lid) 필름으로 사용하는 용도.

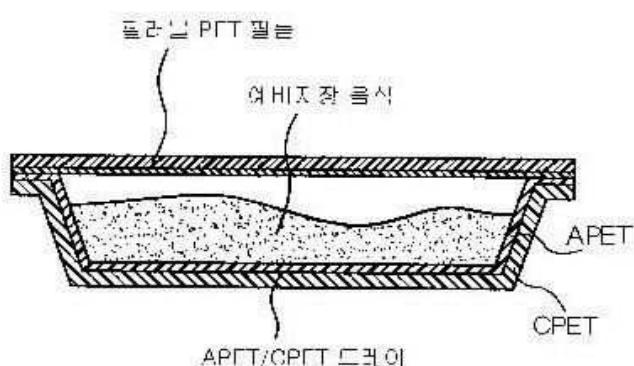
도면

도면1

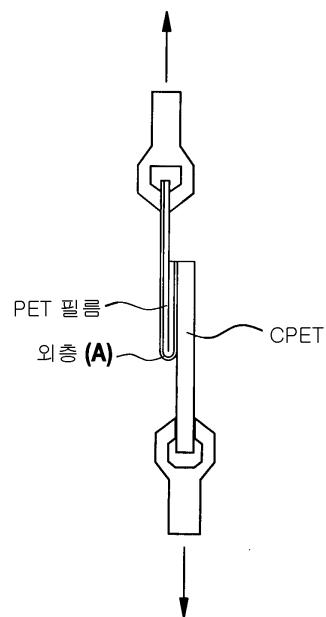
a) CPET 트레이



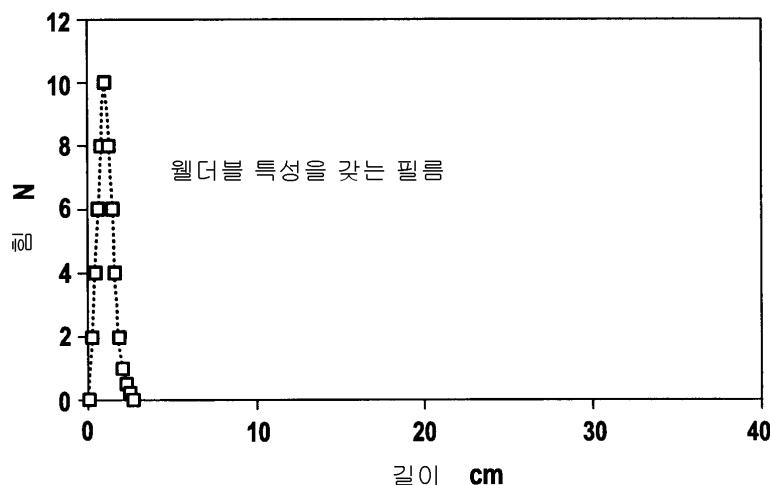
b) APET/CPET 트레이



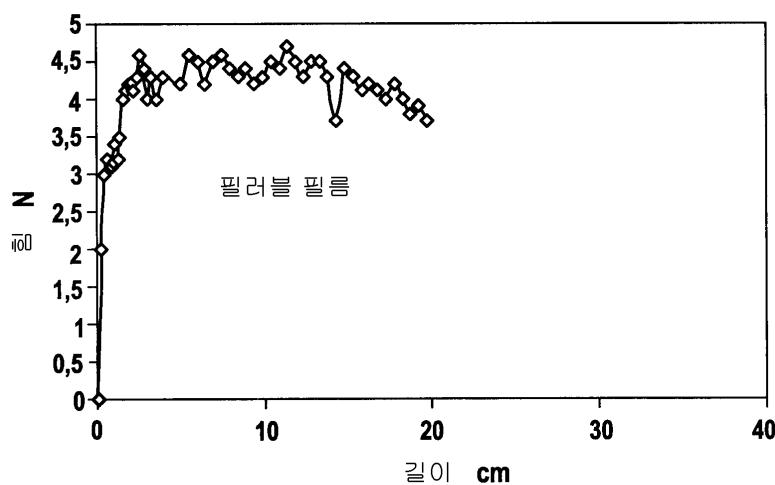
도면2



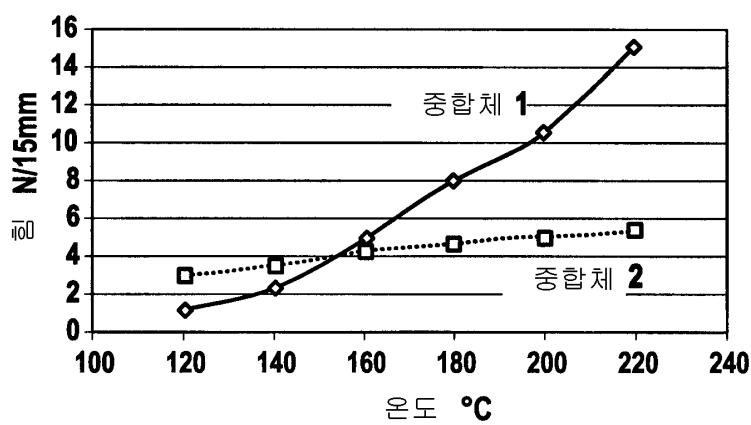
도면3a



도면3b



도면4



도면5

