

## (19) 대한민국특허청(KR)

## (12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>

C08J 7/04

B32B 27/36

(45) 공고일자 1991년 12월 05일

(11) 공고번호 91-009917

(21) 출원번호

특 1984-0007641

(65) 공개번호

특 1985-0004778

(22) 출원일자

1984년 12월 04일

(43) 공개일자

1985년 07월 27일

(30) 우선권주장

558, 126 1983년 12월 05일 미국(US)

(71) 출원인

아메리칸 퀄리티 코포레이션 미카엘 티. 크림민스

미합중국, 뉴저지 08876, 노오드 소머빌 루트 202-206

(72) 발명자

에프. 진 펀더버크

미합중국, 사우드 캐롤리나 29687 테일러즈, 로버츠 로드 304

에드워 씨. 쿨버트 손

미합중국, 사우드 캐롤리나 29651, 그리어, 사라토가 드라이브 107  
로버트 지. 포지

미합중국, 사우드 캐롤리나 29687 테일러즈, 페블 크릭, 드라이브 307

(74) 대리인

이병호

**심사관 : 황여현 (책자공보 제2586호)****(54) 금속의 접착력을 촉진시키는 코폴리에스테르로 피복된 폴리에스테르 필름****요약**

내용 없음.

**영세서**

## [발명의 명칭]

금속의 접착력을 촉진시키는 코폴리에스테르로 피복된 폴리에스테르 필름

## [발명의 상세한 설명]

본 발명은, 증착(Vapor deposition) 기술에 의해 적용되는 금속에 대한 폴리에스테르 필름의 접착 특성을 증진시키기 위해서, 이소프탈산, 살포화 방향족 디카복실산 및 디올을 포함하는 코폴리에스테르 하도제(primer) 피복물된 한면 또는 양면을 피복시킨 배향(oriented) 플라스틱 필름(예 : 폴리에스테르 필름)에 관한 것이다.

배향 플라스틱 필름, 특히 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET)로 구성된 이축 배향필름은 식료품을 포함한 여러가지 생산품의 포장물로서 광범위하게 사용된다.

대부분의 경우, 금속으로 피복된 플라스틱 필름은 라벨(label) 및 전사술, 태양창 필름, 포장용 필름, 장식품 및 마이크로필름과 같은 최종 용도를 위해 알루미늄 박과 같은 금속박으로 대체되어 왔다. 여러 용도중에서, 금속박은 가시광선 및 자외선이 통과를 차단함으로써 특정 식용유로 제조되거나 식용유를 사용한 생산품의 산화부패의 시작을 방지하는 역할을 한다. 얇은 금속 층으로 피복시킨 PET는 저렴한 비용으로, 금속박 포장용에서 통상적인 가시광선 및 자외선 차단특성과 함께, PET 포장용에서 통상적인 바람직한 산소 및 수분차단 특성을 갖는 강력하며 유연한 포장물질을 제공한다. 불행히도, 필름에대한 금속의 결합은, 플라스틱 필름 기질층의 유연성 때문에 여러가지 적용에서 잘 이루어지지 않으며, 따라서 금속이 필름에서 떨어져 나가는 결점이 있다.

PET 필름에 대한 금속의 접착력을 증진시키기 위한 한가지 방법은 영국특허 제1,370,893호에 기술된 바와같이 피복된 필름을 가열하는 것이다. 이런 방법의 단점은 임의의 금속화된 필름을 제조하기 전에, 상기 공정을 위한 적절한 온도 및 시간을 결정하기 위한 실험을 수행해야만 한다는 것이다.

다른 방법으로는, 유럽 공개 특허공보 제0,023,389호에 기술된 바와같이, 탄소수 3 내지 6의 알파-모노-올레핀 0.5 내지 15중량%와 에틸렌의 랜덤(random) 공중합체를 포함하는 층으로 폴리에스테르 필름을 피복시키는 방법이 있다. 이런 형태의 피복물로 피복된 PET 필름은 피복되지 않은 PET에 비해 금속 접착면에서 특정한 개선점을 나타내긴 하지만, 이들은 또한 바람직하지 못한 피복 패턴을 나타낸다. 중합체 표면에 대한 금속 접착의 가능한 메카니즘에 대한 논의는 하기 문헌에 기술되어 있다[참조 : (1) Burkstrand, J. M., "Chemical Interactions at Polymer Metal Interfaces and Correlation with Adhesion." Fifth Annual Meeting of the Adhesion Society, Mobile, Alabama, February 22-24, 1982; Published by the Adhesion Society, Mobile, Alabama, 1982, pp 10a-10c; (2) Burkstrand, J. M., "Metal-Polymer Interfaces : Adhesion and X-ray Photomission Studies,

"Journal of Applied Physics, Volume 52, No. 7, July 1981, 4795-4800; 및 (3) Burkstrand, M. J., "Hot Atom Interactions with Polymer Surfaces," Journal of Vacuum Science and Technology, 21(1), May/June, 1982, 70-73].

설포이소프탈산으로부터 유도된 폴리에스테르 또는 코폴리에스테르 피복물(참조 : 미합중국 특허 제4,252,885호); 또는 이소프탈산 20 내지 60몰%, 설포이소프탈산 6 내지 10몰% 및 나머지는 테레프탈산으로 구성된 피복물(참조 : 유럽 특허 공개공보 제0,029,620호)은 공지되어 있다. 그러나, 이 선행기술 모두는 사진필름의 제조에 관한 것이다.

테레프탈산 및/또는 이소프탈산, 포화 지방족 디카복실산(예 : 세박산) 및 설포모노머(예 : 나트륨5-설포이소프탈산과 디- 또는 트리-글리콜로부터 형성된 것) 약 0.5 내지 약 2.5몰%로 구성된 중합체의 수성분산액[참조 : 미합중국 특허 제3,563,942호]을 제공하는 것이 공지되어 있다. 유사한 물질이 미합중국 특허 제3,779,993호에도 기술되어 있는데, 이 물질은 고온 용융 접착제로서 유용한 것으로 교시되어 있다.

이들 특허 각각은 이러한 코폴리에스테르의 여러가지 기질(예 : 종이, 금속 및 플라스틱 필름)의 접착제로서의 용도를 기술하고 있으며, 결합제로서 코폴리에스테르를 사용하여 여러가지 플라스틱, 종이 및 금속층의 적층물을 제조하는 방법을 광범위하게 제시하고 있다. 그러나, 어떤 특허도 금속화 기술에 의해 적용된 금속의 플라스틱 필름 기질에 대한 접착력을 매우 향상시키는 특정 코폴리에스테르 조성물에 대해서는 기술하고 있지 않다.

따라서, 본 발명의 목적은 금속화 기술에 의해 적용된 금속에 대한 접착력이 향상된 배향 자립성(oriented self-supporting) 플라스틱 필름을 제공하는 것이다.

본 발명의 다른 목적은 금속화 기술에 의해 적용된 피복물에 대한 접착력을 더 강화시키는, 이축 배향 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름용 피복물질을 제공하는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 포장 및 광선 적용에 적합한 향상된 특성을 지닌 금속화 플라스틱 필름을 제공하는 것이다.

본 발명에 따라 하도 피복되어 금속 접착력을 향상시킬 수 있는 플라스틱 필름 기재에는 공지된 배향 필름[예 : 폴리에스테르, 폴리아미드, 폴리올레핀(예 : 결정화 가능한 폴리프로필렌 및 폴리에틸렌), 폴리-카보네이트, 폴리설폰] 및 유사한 공지된 물질이 포함된다. 본 발명은 필름기재로서 폴리에스테르, 특히 폴리에틸렌 테레프탈레이트를 사용하여 예시할 것이지만, 본 발명은 글리콜(예 : 에틸렌 글리콜 또는 부탄 디올) 및 이들과 테레프탈산 및 다른 디카복실산(예 : 이소프탈산, 디펜산 및 세박산)의 혼합물, 또는 이들의 폴리에스테르-형성 등가물(여기서, 폴리에스테르는 당해 기술분야에 공지된 방법에 의해 제조함)을 종축합시켜 생성된 결정가능한 중합체-기본 폴리에스테르 필름에도 동등하게 적용될 수 있다. 필름은 공지된 장치를 사용하여 당해 기술분야에 공지된 기술로 제조할 수 있다. 예를들면, 폴리에스테르를 용융시키고, 광택이 있는 회전 캐스팅(casting) 드럼상에서 무정형 시트로서 압출시켜 중합체의 캐스트 시트를 제조한다.

그후, 필름을 단일축 배향 필름의 경우에는, 압출 방향(세로축) 또는 압출방향에 수직한 방향(가로축)으로 축신장시키고, 이축 배향 필름(즉, 필름을 가로축 및 세로축 방향 양쪽으로 신장시킴을 말함)의 경우에는, 두 방향으로 축신장시킨다. 캐스트 시트의 첫번째 신장단계는 이들 두 직각방향의 어느 방향으로나 수행할 수 있다. 필름에 강도 및 인성을 부여하기 위한 신장 정도는 한방향 또는 두방향으로 최초 캐스트 시트 치수의 약 3.0 내지 5.0배일 수 있다. 바람직하게는, 신장 정도는 최초 치수의 약 3.2 내지 4.2배이다.

신장조작은 이차 전이온도 부근 내지는 중합체가 연화되고 용융되는 온도이하에서 수행한다.

필요에 따라, 필름을 신장시킨 후, 폴리에스테르 필름이 경정화되는데 필요한 시간동안 열처리한다. 결정화는 필름에 안정성 및 우수한 인장 특성을 부여한다. 폴리에틸렌 테레프탈레이트를 열처리할 경우, 온도는 약 190 내지 240°C, 바람직하게는 약 215 내지 235°C의 범위이다.

수성 분산액 형태의 본 발명의 코폴리에스테르 피복물은 필름 제조시 임의의 단계에서 공정내 적용될 수 있다: 무정형 시트의 캐스팅과 첫번째 신장 사이의 예비-연신 단계(pre-draw stage)(참조 : 영국 특허 제1,411,564호) 또는 단일축 연신 후와 이축 연신 전의 중간 연신 단계(inter-draw stage)(참조 : 미합중국 특허 제3,214,035호). 통상적으로, 신장 단계 또는 최종 조절단계동안 필름에 적용된 열은 물 및 다른 휘발성 물질을 증발시키고 피복물을 건조시키기에 충분하다. 피복물은 신장 조작후 가공된 이축 배향 필름에 공정외로 적용시킬 수 있다. 이러한 적용은 별도의 건조단계를 필요로 한다.

하나의 바람직한 양태에서는, 피복물은 필름을 단일축으로 신장시킨 후에, 즉 필름을 한방향으로 신장시킨 후, 그러나 필름을 직각방향으로 신장시키기 전에 적용한다. 다른 바람직한 양태에서는, 먼저 폴리에스테르 필름을 세로방향으로 신장시킨 후 피복한다. 이러한 바람직한 양태에서는, 필름을 세로로 신장시키기 전에 당해 분야에서 사용되는 공지된 기술로 피복시킨다. 예를들면, 피복은 로울러 피복, 분무 피복, 슬로트(Slot) 피복 또는 침지 피복으로 수행할 수 있다.

바람직한 양태에서는, 폴리에스테르 필름을 사진요판 로울러 피복에 의해 피복시킨다. 또한 당해 기술분야에 공지되어 있는 바와같이, 단일축 연신 필름을 피복시키기 전에 코로나(corona) 방전장치로 코로나 방전시키는 것이 바람직하다. 방전처리는 폴리에스테르 필름 표면의 소수특성을 감소시키는데, 이는 피복물-기본 물이 표면을 보다 쉽게 습윤시켜 표면에 대한 코폴리에스테르 피복 물의 접착력을 향상시킨다. 신장 및/또는 열경화시키는 동안, 코폴리에스테르 피복물은 이의 융점이 상의 온도에서 노출시켜 표면을 평坦하게 만든다.

상기 지적한 바와같이, 본 발명의 코폴리에스테르 피복물은 (A) 이소프탈산, (B) 일반식  $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$  (여기서, n은 1 내지 11이다)의 지방족 디카르복실산, (C) 이관능성 디카르복실 방

향족 핵에 결합된 알칼리 금속 설포네이트 그룹을 함유하는 설포모노머, 및 (D) 탄소수 약 2 내지 11의 지방족 또는 지환족 알킬렌 글리콜 하나이상을 중축합시켜 제조한다. 존재하는 총 산 당량은 물 기준으로 총 글리콜 당량과 거의 같아야만 한다.

코폴리에스테르의 성분(B)로서 적당한 카복실산의 예에는 말론산, 아디프산, 아젤라산, 글루타르산, 세박산, 수베르산, 석신산, 브라실산 및 이의 혼합물 또는 이들의 폴리에스테르-형성 등가물이 포함된다. 세박산이 바람직한 산이다.

디카복실 방향족 핵에 결합된 금속 설포네이트 그룹을 함유하는 설포모노머(성분 C)의 예로는 일반식(I)의 물질이 있다:



상기식에서, M은 1가의 알칼리 금속 양이온이고, Z는 3가의 방향족 라디칼이며, X 및 Y는 카복실 그룹 또는 폴리에스테르 형성-등가물이다.

이러한 단량체는 본원에 참고문헌으로 인용되고 있는 미합중국 특허 제3,563,942호 및 제3,779,993호에 기술되어 있다. 이러한 단량체중에는 나트륨 설포테레프탈산; 나트륨 5-설포이소프탈산; 나트륨 설포프탈산; 5-(p-소디오설포펜옥시)-이소프탈산; 5-(설포프로펜시)이소프탈산, 나트륨 염; 및 이들의 폴리에스테르-형성 등가물(예: 디메틸 에스테르)과 같은 물질이 포함된다. 바람직하게는 M은  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Li}^+$  또는  $\text{K}^+$ 이다.

본원에 사용된 용도 “폴리에스테르-형성 등가물” 이란 축합반응을 일으켜 폴리에스테르 결합을 형성할 수 있는 그룹을 갖는 반응물을 의미하며, 이 그룹에는 카복실 그룹 뿐만 아니라 이의 저급 알킬 에스테르, 예를들면, 디메틸 테레프탈레이트, 디에틸 테레프탈레이트 및 여러가지 다른 상응하는 에스테르, 할라이드 또는 염이 포함된다. 디메틸 에스테르와 같은 산 단량체를 사용하는 것이 바람직한데, 이는 축합반응의 조절을 보다 용이하게 하기 때문이다.

성분(D)로서 적합한 글리콜의 예에는 에틸렌 글리콜; 1,5-펜타디올, 1,6-헥산디올, 네오펜틸 글리콜, 1,10-데칸디올, 사이클로헥산 디메탄올, 및 유사한 물질이 포함된다. 에틸렌 글리콜이 가장 바람직한 글리콜이다.

코폴리에스테르는 공지된 중합 방법에 의해 제조할 수 있다. 일반적인 방법은 산 성분과 글리콜을 혼합하여 에스테르화 촉매의 존재하에 가열한 다음, 중축합 촉매를 첨가하는 것이다.

본 발명의 폴리에스테르 하도제를 제조하는데 사용된 성분(A), (B), (C) 및 (D)의 상대적 비가 금속화 기술을 사용하여 적용한 금속에 대해 만족스러운 접착력을 제공하는 하도화된 필름을 얻는데 중요하게 작용함을 밝혀냈다. 또한, 이를 성분의 상대적 비는 중요하며, 용어 “필수적으로 이루어진”은 사용된 금속에 대한 하도제의 접착 특성을 매우 순상시키기에 충분한 양의 단량체 물질을 조성물로부터 제외함을 의미한다. 예를들면, 이소프탈산(성분 A)은 산 성분으로 약 65몰%이상으로 존재해야 한다. 또한, 테레프탈산과 같은 기타의 방향족 산 약 15몰%이상이 존재하는 경우, 금속 피복물에 대한 하도제의 접착력이 손상되는 것이 밝혀졌다. 이상적으로는, 성분(A)은 약 70 내지 약 95몰%의 목적 농도로 존재하는 비교적 순수한 이소프탈산이다.

최적 성분(B)에 관하여, 전술한 일반식의 모든 산이 바람직한 결과를 제공하며, 바람직한 산은 아디프산, 아젤라산, 세박산, 말론산, 석신산, 글루타르산 및 이의 혼합물이다.

전술한 범위내의 목적 농도는, 성분(B)가 조성물중에 존재할 경우, 산 성분으로 약 1 내지 20몰%이다.

성분(C)에 관하여, 하도제에 수-분산성을 부여하기 위해 상기 시스템내에서 요구되는 상기 단량체의 하한가는 약 5몰%이다. 이 물질의 바람직한 범위는 약 6.5 내지 약 12몰%이다.

글리콜 성분은 거의 화학양론적 양으로 존재한다.

또한, 본 발명의 목적에 적합한 코폴리에스테르 피복물은 산 가가 10미만, 바람직하게는 약 0 내지 3이고, 수평균 분자량이 약 50,000미만이며, RV(Ubbelohde Capillary Viscometer를 사용하여 25°C에서 디클로로아세트산 중의 1% 용액으로서 측정된 상대점도)는 약 30 내지 700, 더욱 바람직하게는 약 350 내지 650인 것을 특징으로 한다.

상기한 바와같이, 본 발명의 하도제 피복물은 약 0.5 내지 15%, 바람직하게는 약 3 내지 10%의 고체 농도에서 수성분산액 형태로서 기재필름에 적용된다. 바람직한 고체농도는 약  $10^{-7}$  내지  $10^{-5}$  인치의 최종 건조 피복두께를 제공하는 농도이며, 이는 중량기준으로 0.00305 내지 0.305g/cm<sup>2</sup>의 고체농도에 해당한다. 건조된 코폴리에스테르 하도제의 바람직한 두께 범위는  $8.0 \times 10^{-7}$  내지  $2.0 \times 10^{-6}$  인치이며 목적한 두께는  $1 \times 10^{-6}$ 인치이다.

피복물을 필름의 한면 또는 양면에 적용할 수 있거나, 또는 피복을 필름의 한면에 적용한 뒤 반대면에 열경화성 아크릴 또는 메탈크릴 피복물과 같은 상이한 피복물을 적용할 수도 있다[참조: 미합중국 특허 제4,214,035]. 몇몇 경우에는, 하도제 피복물의 특성을 추가로 개질시키기 위하여, 코폴리에스테르 피복 제형종에 경질화제, 예를들면, 멜라민 또는 우레아/포름알데하이드 축합생성을 약 1 내지 20중량%를 포함시키는 것이 바람직할 수 있다. 또한, 당해 기술분야에 공지되어 있는 다른 첨가물, 예를들어 대전방지제, 습윤제, 계면활성제, pH 조절제, 산화방지제, 염료, 안료, 활주제(예: 콜로이드성 실리카)등을 피복제형종에 포함시킬 수도 있다.

본 발명의 코폴리에스테르 피복물은 우수한 열 안정성을 나타내므로, 제조시 생성된 임의의 피복 필

를 조각을 새로운 종합체(예 : 폴리에스테르 종합체)와 혼합하고 재용융시킨 다음 필름-형성 압출기에 재공급하여 배향필름을 제조할 수 있다. 피복된 부스러기 재생재료 약 70중량% 이하를 함유하는 이러한 필름은 우수한 품질, 착색도 및 외관을 나타내며, 피복 불순물로 인한, 인지 가능한 정도의 특성 손상이 거의 나타나지 않는다. 따라서, 본 발명의 피복 필름은 여러가지 다른 피복 필름[예 : 비닐리덴 클로라이드-함유 종합체로 피복시킨 필름(참조 : 미합중국 특허 제2,627,088호 및 제2,698,240호), 이는 재생시 질이 손상되고 변색되는 경향이 있다]에 비해 필름 제조업자들에게 특별한 상업적 이익을 제공한다.

본 발명의 코폴리에스테르 조성물로 피복된 플라스틱 필름(예 : 폴리에스테르 필름)은 금속화 폴리에스테르 필름 제조용 기재로써 매우 유용하다. 이러한 필름은 진공 침착 기술에 의하여 필름의 표면상에 금속 증기 또는 원자의 스트림(stream)을 흐르게 함으로써 금속의 피복된 폴리에스테르 필름 표면상에 피복물을 형성시키는 것과 같은 공지된 선행 기술로 제조한다. 상기 공정은 금속을 고 진공, 바람직하게는, 약  $10^{-3}$  내지 약  $10^{-5}$  토르(torr)의 범위에서 금속의 증기압이 약  $10^{-2}$  토르를 넘을 정도의 융점 이상의 온도로 가열하여 수행하거나, 금속을 충격이온의 스트림에 합류시켜 질량전이 “스퍼터링(sputtering)”에 의해 제거함으로써 수행한다. 이러한 조건이 달성되면, 금속 증기 또는 원자가 모든 방향으로 방출되면서, 금속이 증발되거나 스퍼터링된다. 이들 증기 또는 원자를 필름 표면에 충돌하여 응축되어 필름상에 얇은 금속피막을 형성한다. 이 공정에 적용할 수 있는 금속은 아연, 니켈, 은, 동, 금, 인듐, 주석, 스테인레스 스틸, 크로뮴 및 티타늄이고, 가장 바람직하게는, 알루미늄이며, 또한 이러한 금속의 산화물도 포함된다. 적용되는 금속 피복물의 두께는 금속화 필름의 최종 용도에 따라 좌우된다. 포장용 알루미늄의 두께는 약 300 내지 600 Å인 반면, 광선 적용의 두께는 통상적으로 100 Å 미만이다.

본 발명의 금속 피복필름의 주된 응용은 포장 또는 라벨물질로서이다. 금속으로 피복되지 않은 필름 면은 열-밀봉성 물질[참조 : 영국특허 제1,249,015호] 또는 종합화 비닐리덴 클로라이드 공중합체-기본 수분 차단 피복물로 피복시킬 수 있으며, 금속화된 면은 인쇄된 포장지 또는 라벨을 제조하기 위하여 특정 잉크로 인쇄될 수 있다.

하기 실시예는 본 발명을 설명하지만, 이로써 본 발명을 제한하려는 것은 아니다.

#### [실시예 1]

산 성분으로 이소프탈산 약 90몰% 및 5-설포이소프탈산의 나트륨염 10몰%와 글리콜 성분으로 에틸렌 글리콜 100몰%를 함유하는 수-분산성 코폴리에스테르를 하기 방법에 의해 제조한다.

앵커(anchor) 교반기, 용기 함유물의 온도를 측정하기 위한 열전쌍, 콘덴서와 수용 플라스크가 달린 18-인치 클라이센/비그록스(Claisen/Virgreaux)종류 컬럼, 주입구 및 가열 맨틀(mantle)이 장착된 2ℓ들이 스테인레스 스틸 반응 플라스크를 190°C로 예열하고 질소로 세척한 후, 디메틸 이소프탈레이트 1065.6g, 디메틸-5-설포이소프탈레이트-나트륨 염 180.6g 및 에틸렌 글리콜 756.9g를 채운다. 완충제( $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  0-0.439g 및 에스테르 교환반응 촉매( $\text{Mn}(\text{OAC})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  0-0.563g)을 가한다. 혼합물을 교반하고 가열하면서 메탄올을 플라스크로부터 증류시킨다. 증류시키는 동안, 용기 온도를 점차적으로 250°C로 상승시킨다. 증류물의 중량이 이론상의 메탄올 수율과 동일하게 될 때, 인산 0.188g를 함유하는 에틸렌 글리콜 용액을 가한다. 증류 컬럼을 수용기가 S자형 관형태인 증기 제거기로 대체한다. 에틸렌 카보네이트(20g)을 반응혼합물에 가하면, 즉시 배출가스( $\text{CO}_2$ )가 격렬히 발생한다.  $\text{CO}_2$  발생은 약 10분후에 중지된다. 240mmHg 진공을 적용하고, 중축합 촉매(에틸렌 글리콜 슬러리중의  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  0.563g)를 가한다. 혼합물을 10분동안 240mmHg 진공하에 교반시킨 후, 분단 10mmHg의 양으로 240mmHg로부터 20mmHg로 압력을 감압시킨다. 20mmHg 진공의 시스템에서, 용기 온도를 2°C/분의 속도로 250°C에서 290°로 상승시킨다. 용기 온도가 290°C에 도달하면, 교반기의 속도를 낮추고 압력을 0.1mmHg 이하로 낮춘다. 이점에서 교반기 모터 전류계의 눈금을 측정한다. 중합체의 정도는 교반기 모터앰프스(A) 2.3amps의 변화에 대해 고정된 값으로 중축합 반응을 진행시킴으로써 조절한다. 목적하는 분자량에 도달한 후, 질소를 사용하여 용기를 가압화시키고, 용융 중합체를 용기의 저부 플러그(plug)로부터 빙수 급냉 욕내로 밀어 넣는다.

실시예 1에 따라 제조된 코폴리에스테르의 수성 분산액은 과립상 코폴리에스테르 60g을 격렬히 교반하면서 2ℓ들이 스테인레스 스틸 용기 중에서, 약 90°C로 유지시킨 물 1ℓ에, 가하여 제조한다. 코폴리에스테르를 원전히 분산시킨 후, 이를 실온으로 냉각시키고 어과한 후 콜로이드성 실리카의 50% 고체 수성 분산액 11.2g를 혼합하면서 가한다. 실시예 1의 분산액을 하기 방법에 의해 폴리에스테르 필름에 대한 하도제로써 적용한다.

#### [실시예 2]

폴리에틸렌 테레프탈레이트 중합체를 용융시키고 약 20°C의 온도로 유지시킨 캐스팅 드럼상에 슬로트 다이(die)를 통해서 압출시킨다. 용융물을 냉각하여 캐스트 시트를 제조한다. 캐스트 시트를 약 80°C로 유지시키면서, 약 3.6:1의 연신 비율로 세로로 신장시킨다.

세로로 연신된 필름을 코로나 방전 장치에 의해 코로나 처리한 후, 역 그라비야 인쇄술 피복에 의해 실시예 1에 따라 제조된 코폴리에스테르 분산액으로 피복시킨다.

코로나 처리된 세로로 연신시킨 피복 필름을 약 100°C의 온도에서 건조시킨다. 이어서, 필름을 3.6:1의 연신비율로 가로로 신장시켜 두께가 약 3밀인 이축 연신 필름을 제조한다. 이축 연신 필름을 230°C의 온도에서 열처리한다. 피복물의 건조중량은 약  $0.030\text{g/cm}^2$ 이고 피복두께는 약  $1 \times 10^{-6}$  인치이다.

이렇게 제조된 한면만 피복된 필름의 두가지 샘플을 필름의 반대면이 동시에 금속화되도록 12인치의 실험실 진공 피복기에 넣는다. 진공실을  $10^{-4}$  토르 이상의 진공으로 만들고 알루미늄 약 500 Å를 텅스

텐 필라멘트로부터 피복되지 않은 샘플 및 피복된 샘플상으로 증발시킨다.

진공실에서 꺼낸 후 30초이내에, 실험할 각 샘플에 대해 거의 동일한 압력 및 동일한 마찰수를 적용하여 면형깊으로 금속표면을 가볍게 마멸함으로서 각 샘플의 금속 “마멸”에 대한 시험을 실시한다. 피복 필름의 “마멸” 특성은 1 내지 10으로 표시되며, 1은 피복되지 않은 폴리에스테르 필름에 비하여 “어떤 개선점”도 없는 경우를 나타내고, 10은 “마멸” 되지 않았음을 나타낸다. 결과는 표 1에 요약하였다. 대조용의 피복되지 않은 폴리에스테르 필름은 마멸시험에서 1로 평가되었다.

#### [실시예 3 내지 7]

실시예 2에 기술한 것과 동일한 방법으로, 실시예 1에서 설명한 바와같은 방법에 의해 합성되고 표 1에 설명된 본 발명의 범위내의 조성을 갖는 5개의 추가 코폴리에스테르를 폴리에틸렌 테레프탈레이트 시트상에 피복시킨다. 시트를 제조하여 금속화시킨 후, 실시예 2에서 설명한 바와같은 방법으로 시험을 실시한다. 이 결과를 표 1에 요약하였다.

#### [실시예 6 내지 17]

표 1에 기재한 본 발명의 범주를 벗어난 조성을 갖는 열개의 추가 대조용 코폴리에스테르를 폴리에틸렌 테레프탈레이트 시트상에 피복시킨다. 시트를 제조하여 금속화시키고 실시예 2에서 설명한 바와같은 방법으로 시험을 행한다. 이 시험결과는 표 1에 요약되어 있다.

[표 1]

피복물에 대한 금속접착력 데이터

실 시 예	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
금 속 접착력	9	7	5	5	5	1	1	1	1	3	3	1	1	3	3	3
조 성																
테레프탈레이트(물%)	0	0	0	0	0	0	70	40	70	70	70	73	73	30	47	0
이소프탈레이트(물%)	90	80	70	70	80	70	20	0	0	0	0	0	0	60	23	45
아디케이트(물%)	0	0	20	0	10	0	0	20	0	0	0	20	0	0	20	0
밀로네이트(물%)	0	0	0	20	0	0	0	0	20	0	0	0	0	0	0	45
SIPA <sup>a</sup> (물%)	10	11	10	10	10	10	10	40	10	10	10	7	7	10	10	10
석시네이트(물%)	0	0	0	0	0	0	0	0	20	0	0	0	0	0	0	0
아셀레이트(물%)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
세바케이트(물%)	0	10	0	0	0	20	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
글루타레이트(물%)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	20	0	0
에틸렌 글리콜(물%)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

주:

1. 금속 “마멸”(1의 등급은 피복되지 않은 PET에 해당하며, 10의 등급은 미연이 안했음을 나타냄)

2. 더메틸 에스테르로서 존재하는 모든 산

3. SIPA=디메틸-5-설포이소프탈레이트, 타트륨 염

표 1로부터 알 수 있는 바와같이, 본 명세서에서 설명한 매개변수 이내에서 제형화시킨 여러가지 코폴리에스테르로 피복된 필름은 피복되지 않은 폴리에스테르 필름(대조용) 및 이러한 매개변수의 범위를 벗어난 특정한 다른 코폴리에스테르 조성물에 비하여 금속 접착력 특성 면에서 현저한 개선을 나타낸다. 본 발명의 목적을 위하여, 30이하의 접착시험 결과를 나타낸 피복 필름은 본 발명의 범주를 벗어난 것으로 간주된다.

#### [실시예 18]

실시예 2 내지 7의 것과 동일한 조성을 갖는 코폴리에스테르를 하기 물질상에 공정외로 피복시킨다:

1. 이축 배향 나일론
2. 이축 배향 폴리프로필렌
3. 캐스트 저밀도 폴리에틸렌
4. 이축 배향 폴리에틸렌 테레프탈레이트
5. 사출 성형 폴리아세탈
6. 이축 배향 폴리카보네이트

피복시킨 후, 판지 지지물질에 테이프로 붙인 물질을 100°C의 공기 오븐 중에서 10분동안 건조시킨다. 건조시킨 후, 피복된 물질을 진공증발에 의해 알루미늄 약 500Å로 피복시킨다.

“하도화” 및 “하도화되지 않은” 샘플의 금속 접착력을, 시험할 각 샘플에 대한 동일한 마찰수 및 거의 동일한 압력을 이용하여 금속화 표면을 면 험깊으로 마멸시킴으로써 평가한다. 하도화되지 않은 샘플로부터는 금속이 쉽게 떨어지는 반면, 하도화 샘플은 금속이 떨어지기까지(샘플 스크래칭 (scratching)의 점까지 상당한 마멸압력을 필요로 한다. 따라서, 이 실시예에 사용된 기재 필름 물질은 본 명세서에서 설명할 기술로 금속화시키기에 적당함을 알 수 있다.

## (57) 청구의 범위

### 청구항 1

필름을 한 방향으로 신장시키기 전 또는 후나 두 방향으로 신장시키기 전에, 필수적으로 (A) 이소프탈산 65 내지 95몰%, (B) 일반식  $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$  (여기서,  $n$ 은 1 내지 11이다)의 하나이상의 지방족 디카르복실산 0 내지 30몰%, (C) 디카복실 방향족 핵에 결합된 알칼리 금속 설포네이트 그룹을 함유하는 하나이상의 설포모노머 5 내지 15몰% 및 (D) 공중합가능한 탄소수 2 내지 11의 지방족 또는 지환족 알킬렌 글리콜 하나이상의 단량체 또는 이들의 폴리에스테르-형성 등가물의 폴리에스테르 축합 생성물로 이루어진 100몰%의 화학양론적 양의 코폴리에스테르 피복물을 수성분산액 형태로서 적용하고, 무정형 플라스틱 필름 용융 압출시킨 후 한 방향 또는 두 방향으로 신장시켜 배향시킨 다음 열경화시켜 제조한, 필름의 한면 또는 양면상에 연속상 폴리에스테르 종합체 피복물을 갖는 배향 자립성(oriented self-supporting) 플라스틱 필름.

### 청구항 2

제1항에 있어서, 피복물의 두께가  $10^{-7}$  내지  $10^{-5}$ 인치인 필름.

### 청구항 3

제2항에 있어서, 플라스틱 필름이 이축 배향 나일론, 이축 배향 폴리프로필렌, 이축 배향 폴리에틸렌 테레프탈레이트 및 이축 배향 폴리카보네이트로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 필름.

### 청구항 4

제3항에 있어서, 플라스틱 필름이 이축 배향 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름인 필름.

### 청구항 5

제4항에 있어서, 성분(C)가 6.5 내지 12몰%의 농도로 존재하고, 나트륨 설포테레프탈산, 나트륨 5-설포이소프탈산, 나트륨 설포프탈산, 5-(p-소디오설포펜옥시)이소프탈산, 5-(설포프로포시)이소프탈산 나트륨 염 및 이들의 폴리에스테르-형성 등가물로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 필름.

### 청구항 6

제4항에 있어서, 피복물이 필수적으로 이소프탈산 90몰%, 5-설포이소프탈산 나트륨 염 또는 이들의 폴리에스테르-형성 등가물 10몰% 및 에틸렌 글리콜 100몰%의 코폴리에스테르 축합 생성물로 이루어진 필름.

### 청구항 7

제4항에 있어서, 성분(B)가 1몰%이상의 농도로 존재하는 필름.

### 청구항 8

제7항에 있어서, 지방족 디카복실산이 세박산인 필름.

### 청구항 9

제4항에 있어서, 코폴리에스테르 피복물이 필수적으로 이소프탈산 65 내지 95몰%, 세박산 0 내지 30몰%, 성분(C)의 설포모노머 또는 이들의 폴리에스테르-형성 등가물 5 내지 15몰% 및 글리콜 100몰%의 폴리에스테르 축합 생성물로 이루어진 필름.

### 청구항 10

제9항에 있어서, 알킬렌 글리콜이 에틸렌 글리콜인 필름.

### 청구항 11

제10항에 있어서, 피복물의 건조 두께가  $8.0 \times 10^{-7}$  내지  $2.0 \times 10^{-5}$  인치인 필름.

### 청구항 12

제11항에 있어서, 산 성분(A), (B) 및 (C)가 저급알킬 디에스테르 형태로 사용된 필름.

### 청구항 13

제10항에 있어서, 화합물(C)가 디메틸-5-설포이소프탈레이트 나트륨 염인 필름.

### 청구항 14

제12항에 있어서, 세박산이 1몰%이상의 농도로 존재하는 필름.

### 청구항 15

금속 또는 금속 산화물이 피복면상에 적용된 제2항의 필름을 포함하는 금속화 필름.

### 청구항 16

금속 또는 금속 산화물이 피복면상에 적용된 제4항의 필름을 포함하는 금속화 필름.

#### 청구항 17

제16항에 있어서, 금속이 진공 침착 기술에 의해 적용된 금속화 필름.

#### 청구항 18

제17항에 있어서, 적용된 금속이 아연, 니켈, 은, 동, 금, 인듐, 주석, 스테인레스 스틸, 크롬, 티타늄 및 알루미늄으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 금속화 필름.

#### 청구항 19

제18항에 있어서, 적용된 금속이 알루미늄인 금속화 필름.

#### 청구항 20

필수적으로, (A) 이소프탈산 65 내지 95몰%, (B) 일반식  $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ (여기서,  $n$ 은 1 내지 11이다)의 하나이상의 지방족 디카르복실산 0 내지 30몰%, (C) 디카복실 방향족 핵에 결합된 알칼리 금속 설포네이트 그룹을 함유하는 하나이상의 설포모노머 5 내지 15몰% 및 (D) 공중합 가능한 탄소수 2 내지 11의 지방족 또는 지환족 알킬렌글리콜 하나이상의 단량체 또는 이들의 폴리에스테르-형성 등가물의 폴리에스테르 축합 생성물로 이루어진 100몰%의 화학양론적 양의 하도제 피복물을 건조 중량 두께가  $10^{-7}$  내지  $10^{-5}$  인치가 되도록 플라스틱 물질의 기재 한면 또는 양면에 적용시키고, 이러한 피복면의 한면 또는 양면상에 진공 침착 기술을 사용하여 25 내지 2,000 Å 두께의 금속 피복물을 적용시킨, 플라스틱 물질의 기재를 포함하는 금속화 필름.

#### 청구항 21

제20항에 있어서, 플라스틱 물질이 이축 배향 나일론, 이축 배향 폴리프로필렌, 캐스트 저밀도 폴리 에틸렌, 이축 배향 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 사출 성형된 폴리아세탈 및 이축 배향 폴리카보네이트로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 필름.

#### 청구항 22

제21항에 있어서, 플라스틱 물질이 이축 배향 폴리에틸렌 테레프탈레이트인 필름.

#### 청구항 23

제22항에 있어서, 피복물이 필수적으로 이소프탈산 90몰%, 5-설포이소프탈산 나트륨염 또는 이들의 폴리에스테르-형성 등가물 10몰% 및 에틸렌 글리콜 100몰%의 코폴리에스테르 축합 생성물로 이루어진 그룹.

#### 청구항 24

제22항에 있어서, 성분(B)를 1몰%이상 함유하는 필름.

#### 청구항 25

제24항에 있어서, 성분(B)가 세박산인 필름.

#### 청구항 26

제22항에 있어서, 금속이 알루미늄인 필름.