

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁶
G03C 1/04
G03C 1/04

(45) 공고일자 2000년07월01일
(11) 등록번호 10-0233631
(24) 등록일자 1999년09월13일

(21) 출원번호 10-1993-0002191 (65) 공개번호 특1993-0018319
(22) 출원일자 1993년02월17일 (43) 공개일자 1993년09월21일
(30) 우선권주장 9203350.5 1992년02월17일 영국(GB)

(73) 특허권자 이. 아이. 듀우판 드 네모아 앤드 컴퍼니 미리암 디. 메코너헤이
미합중국 19898 델라웨어주 윌밍톤마켓트 스트리트 1007
(72) 발명자 줄리앙 닐 로빈슨
영국 티에스6 8제이이 클리블랜드 미들스브로우 윌튼 피오박스 90
(74) 대리인 목돈상, 목영동, 장수길, 주성민

심사관 : 김현숙

(54) 종합체 필름

요약

본 발명은 최소한 하나이상의 질소원자가 결합되어 최소한 하나이상의 반복단위로된 종합체 및 유기산으로 구성된 보조층을 종합체 필름기판의 최소 한면에 갖고 있는 피복된 필름에 있어서, 상기 보조층내의 유기산 대 종합체 비율이 중량기준으로 1:0.1-20인 피복된 필름에 관한 것이다.

대표도

도1

명세서

[발명의 명칭]

종합체 필름

[도면의 간단한 설명]

제1도는 기판층과 보조층으로 구성된 피복된 필름의 대략적인 단면도이다.

제2도는 보조층 위에 감광층이 있는 제1도와 유사한 피복된 필름의 단면도이다.

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 피복된 종합체 필름, 특히 감광성 사진유제로 피복하는데 적당한 피복된 종합체 필름, 감광성 사진필름 및 피복된 종합체 필름의 제조방법에 관한 것이다.

통상적인 젤라틴질의 감광성 할로겐화는 유제와 같은 감광성 사진유제가 선형의 합성 폴리에스테르 필름 같은 열가소성 필름기판의 표면에 용이하게 붙지않는다는 것이 사진 업계에 공지되어 있다. 사진유제를 도포하기 전에 기판면을 미리 처리하는것, 예를 들어 접착을 증진시키는 하나이상의 종합체층으로 피복하고 임의로 접착을 증진시키는 또 다른 젤라틴층으로 피복하는 것에 의해 필름기판과 사진유제간의 접착성을 증진시키는 것은 당업계에 있어 일반적인 것이다. 상기된 층들은 종종 당업계에 있어 보조층(subbing layer)으로서 공지되어 있다. 이러한 보조층의 예가 영국 특허 제 1540067호, 제 1583343호 및 제 1583547 호에 기재되어 있다. 불행하게도 기존의 보조층은 사진필름에 있어서의 모든 필요조건에 대한 해결방법을 제공하지 않는다. 공지된 보조층은 약간 감광성인 층이 필름기판에 접착하는 것을 상당히 증가시키지만 필사예술(graphic arts) 필름에 사용된 유제층같은 기타 감광층을 사용할때는 덜 효과적이다. 감광성 유제에 사용된 여러가지 다른 형태의 통상적인 젤라틴 물질을 사용하여 광범위한 감광성 유제에 대한 접착성을 증가시키는 보조층이 필요하다. 기존의 보조층은 또한 비교적 건조한 상태에서보다는 비교적 습한 상태에서 덜 효과적인 경향이 있다. 습한 상태에서 보조층의 효과를 증가시키는데는 통상적인 요구조건이 필요하게 된다.

통상적으로 이용가능한 사진필름은 일반적으로 기판층과 감광층사이에 하나이상의 보조층 또는 중간층을 갖고있다. 사진필름의 제조공정에 있어서의 효율을 증가시키는 것은 하나의 보조층을 사용한다면 이루어진다.

보조층은 통상적으로 필름제조가 완결된 후, 즉 "오프-라인(off line)" 후에 필름기판에 도포되므로 피복된 필름을 제조하는데 필요한 제조공정의 단계수가 증가하게 된다. 그러므로 제조공정을 단순화하고 제조공정의 효율을 증가시키기 위해 필름 제조과정, 즉 "인-라인(in-line)" 동안에 보조층을 도포할 수 있는 것이 필요하다.

우리는 상기된 문제점들중 최소한 하나의 문제점을 감소시키거나 해결시킨 개선된 감광성 사진필름 및 개

선된 중합체 피복필름을 고안하였다.

따라서, 본 발명은 최소한 하나이상의 질소원자가 결합되어 있는 최소한 하나이상의 반복단위로된 중합체 및 유기산으로 구성된 보조층을 중합체 필름기판의 최소 한면에 갖고있는 피복전 필름을 제공하는데, 상기 보조층내의 유기산 대 중합체 비율은 중량기준으로 1:0.1-200이다.

본 발명은 또한 중합체 물질로된 기판층을 만들고 필름을 연신시키기 전에 기판의 최소 한면에 최소한 하나이상의 질소원자가 결합되어 있는 최소한 하나이상의 반복단위로된 중합체 및 유기산으로 구성된 보조층을 도포하여 피복된 필름을 제조하는 방법을 제공하는데, 상기 보조층내의 유기산 대 중합체 비율은 중량기준으로 1:0.1-200이다.

본 발명은 또한 본원에 기술된 바와같은 피복된 필름의 보조층상에 감광성 사진 유제층이 직접 또는 간접적으로 도포되어 있는 감광성 사진필름을 제공한다.

본 발명의 피복된 필름을 제조하는데 사용하기 위한 기판은 불투명하거나 투명한 자기 지지용(self-supporting) 필름 또는 시트를 형성할 수 있는 중합체 물질을 포함한다.

“자기 지지용 필름 또는 시트”라 함은 지지용 베이스 없이도 독립적으로 존재할 수 있는 필름이나 시트를 의미한다.

본 발명에 따른 피복된 필름기판은 필름을 형성하는 합성 중합체 물질로 부터 만들어질 수 있다. 적당한 열가소성의 합성 물질로는 에틸렌, 프로필렌 또는 부텐-1, 특히 폴리프로필렌같은 1-올레핀, 폴리아미드, 폴리카보네이트, 특히 테레프탈산, 이소프탈산, 프탈산, 2,5-, 2,6- 또는 2,7-나프탈렌디카복실산, 숙신산, 세바신산, 아디핀산, 아젤라인산, 4,4'-디페닐디카복실산, 헥사하이드로-테레프탈산 또는 1,2-비스-p-카복시페녹시에탄(임의로 피발린산 같은 모노카복실산 사용)과 같은 하나이상의 디카복실산 또는 이것의 저급알킬(6개까지의 탄소원자) 디에스테르를 하나이상의 글리콜, 특히 지방족 글리콜, 예를들어 에틸렌 글리콜, 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 네오펜틸글리콜, 및 1,4-시클로헥산디메탄올과 축합시켜 얻을 수 있는 선형의 합성 폴리에스테르의 공중합체 또는 단일중합체가 포함된다. 70-125°C 온도에서, 바람직하게 영국 특허 제 838,708호에 기재된 바와같이 열 고정화, 특징적으로 150-250°C에서 서로 수직인 두개의 방향으로 연속적으로 연신시켜 두개의 축방향으로 배향된 필름과 같은 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름이 특히 바람직하다.

본 기판은 또한 폴리아릴에테르 또는 이것의 티오유사체, 특히 폴리아릴에테르케톤, 폴리아릴에테르설폰, 폴리아릴에테르에테르케톤, 폴리아릴에테르에테르설폰, 또는 공중합체 또는 이것의 티오유사체를 포함할 수 있다. 이러한 중합체의 예가 EP-A-1879 호, EP-A-184458 호 및 US-A-4008203 호에 기재되어 있다. 기판은 폴리(아릴렌 설파이드), 특히 폴리-p-페닐렌 설파이드 또는 이것의 공중합체를 포함할 수 있다. 상기 중합체들의 혼합물을 또한 사용할 수 있다.

적당한 열경화성 수지 기판 물질로는 아크릴, 비닐, 비스-말레이미드 및 불포화 폴리에스테르 같은 부가-중합화 수지, 우레아, 멜라민 또는 페놀과의 축합물같은 포름알데하이드 축합물 수지, 시아네이트 수지, 기능화된 폴리에스테르, 폴리아미드 또는 폴리이미드가 있다.

본 발명의 피복된 필름을 제조하기 위한 중합체 필름기판은 배향되지 않거나 단일 방향으로 배향될 수 있지만 바람직하게 필름면에서 서로 수직인 두개의 방향으로 잡아당겨 두개의 축방향으로 배향되어 기계적 특성과 물리적 특성간에 만족한 조화를 이룰 수 있다. 두개의 축방향으로 동시에 배향시키는 것은 열가소성 중합체 튜브를 압출시켜 연속적으로 냉각, 재가열한 후 내부 가체압력으로 팽창시켜 가로로 배향시키고 세로로 배향시키기 위한 속도로 잡아당겨 행해질 수 있다. 연속적인 연신은 열가소성의 기판물질을 편평한 압출물로서 압출시키고 연속해서 우선 하나의 방향으로 연신시킨 다음 이것에 수직인 방향으로 연신시키므로써 스태터 공정으로 행해질 수 있다. 일반적으로, 우선 세로방향, 즉 필름 연신장치를 통과하여 진행하는 방향으로 연신시킨 다음 가로방향으로 연신시키는 것이 바람직하다. 연신된 기판필름은 크기 제한하의 이것의 유리전이 온도보다 높은 온도에서 열고정시키므로써 크기가 안정화 된다.

기판의 적당한 두께는 6-300 μm , 특히 10-200 μm , 특히 100-175 μm 이다.

본 발명의 피복된 필름을 제조하는데 사용하기 위한 불투명한 기판의 투과광밀도(Sakura 밀도계 ; PDA 65형 ; 투과 모드)는 0.75-1.75, 특히 1.20-1.50이다. 합성 중합체에다 효과적인 양의 불투명화제를 함침시키므로써 기판은 불투명해진다. 그러나, 본 발명의 바람직한 구체예에서, 불투명한 기판에는 공극이 있는데 이것은 이 기판이 적어도 일정비율의 개별적인 공극을 함유하고 있는 다공성 구조로 되어있다는 것을 의미한다. 그러므로 기판의 중합체에다 불투명한 다공성 구조를 만들 수 있는 효과적인 양의 시약을 함침시키는 것이 바람직하다. 불투명함을 제공하기도 하는 적당한 공극화제(voiding agents)로는 유기 충전제, 미립자 무기 충전제 또는 이러한 두개 이상의 충전제의 혼합물이 포함된다.

불투명한 다공성 구조를 만드는데 적당한 미립자 무기 충전제로는 무기 안료 및 충전제, 특히 알루미늄, 실리카 및 티타니아 같은 금속 또는 금속성 산화물, 칼슘과 바륨의 탄산염 및 황산염과 같은 알칼리 금속염이 있다. 황산바륨은 특히 바람직한 충전제이며 또한 공극화제로서 작용한다.

공극을 만들지 않는 미립자 무기 충전제를 또한 기판에 부가할 수 있다.

공극을 형성하거나 형성하지 않는 적당한 충전제는 균질이며 기본적으로 이산화티타늄 또는 황산바륨과 같은 단일 충전제 물질 또는 화합물로 구성된다. 또한, 최소한 일정비율의 충전제는 이질이고 제 1 충전제 물질은 부가적인 개질용 성분과 관계가 있다. 예를 들어, 제 1 충전제 입자는 안료, 비누, 계면활성제, 결합제 또는 기타 개질제같은 표면 개질제로 처리되어 충전제가 기판 중합체와 조화되는 정도를 증진시키거나 또는 변경시킬 수 있다.

불투명도, 공극도 및 순백도가 만족한 정도인 기판을 제조하기 위해서는 충전제가 미분되어야 하며 이것의 평균입자 크기는 바람직하게 0.1-10 μm 인데 단, 99.9%에 해당하는 입자수의 실제입자 크기는 30 μm 를 초과하지 않는다. 바람직하게, 충전제의 평균 입자 크기는 0.1-10 μm , 특히 0.2-0.75 μm 이다. 입자 크기가 감소함에 따라 기판의 광택은 증가하게 된다. 입자크기는 전자 현미경, 콜터 카운터(coulter counter) 또는

침강 분석으로 측정되며 평균입자 크기는 선택된 입자크기 이하의 입자 퍼센트를 나타내는 누적 분포 곡선을 플롯팅하여 결정될 수 있다.

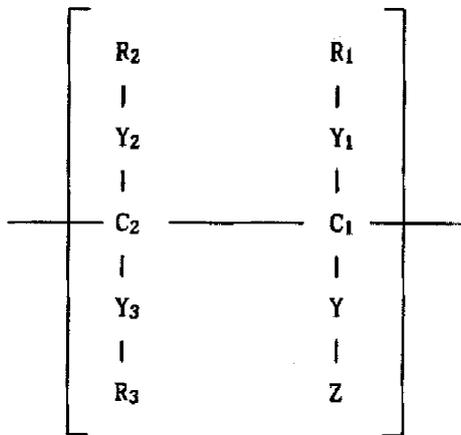
본 발명의 불투명한 기관층에 함침된 충전제 입자중 어떤것도 실제 입자크기가 30 μm 를 초과하지 않는 것이 바람직하다. 이런 크기를 초과하는 입자들은 당업계에서 공지되어 있는 체질 방법으로 제거된다. 그러나, 체질을 하는 것이 선택된 크기보다 큰 모든 입자를 제거하는데 있어 항상 성공적인 것은 아니다. 그러므로, 실제로 99.9% 입자의 크기가 30 μm 를 초과해서는 안된다. 가장 바람직하게 99.9%에 해당하는 입자의 크기가 20 μm 를 초과해서는 안된다.

불투명화제/공극화제를 기관 중합체에 함침시키는 것은 통상적인 기술, 예를 들어 필름 형성전에 중합체를 유도시키는 단량체 반응물과 혼합하거나 또는 과립이나 조각형태로 중합체와 건조혼합시킴에 의해 행해진다.

기관 중합체에 함침된 충전제, 특히 황산바륨의 양은 중합체 중량을 기준으로 하여 바람직하게 5중량%보다 작지 않거나 50중량%를 초과하지 않아야 한다. 충전제의 농도가 기관 중합체의 중량을 기준으로 하여 약 8-30중량%, 특히 15-20중량%일때 만족한 정도의 불투명도 및 광택이 이루어진다.

보조충 중합체의 반복 단위에 달려있는 질소원자라 함은 중합체의 주쇄 부분이 아닌 질소원자를 의미하는데, 즉 이 질소원자는 중합체 주쇄에 결합되어 있는 측쇄에 존재한다. 본 발명의 하나의 구체예에서, 반복단위의 달려있는 질소원자 외에 적어도 하나이상의 질소원자가 중합체 주쇄내에 임의로 존재할 수 있다.

보조충 중합체의 최소 하나이상의 반복단위는 바람직하게 다음 구조식을 갖는다.



식중, 2는 아민, 아마이드, 4차 암모늄 및/또는 이것의 염, R_1 , R_2 및 R_3 는 같거나 상이한바 수소, 할로겐, 알킬, 니트릴, 아민, 아마이드, 4차 암모늄, 캐톤, 에테르, 비닐 및/또는 이것의 염, 및 Y, Y_1 , Y_2 및 Y_3 는 같거나 상이한바 임의의 중간물임.

임의의 중간물Y는 Z와 탄소원자 C_1 사이의 원자(들)의 연결사슬을 제공하는 하나이상의 원자를 표시한다. 이 연결사슬은 직접결합 또는 간접결합이며 일반적으로 하나이상의 탄소원자 (예를들어 아릴 고리내 탄소원자를 포함) 및/또는 이종원자 (특히 질소 및/또는 산소원자)를 포함할 것이다. Y는 바람직하게 직접 결합, 더욱 바람직하게 임의로 치환되고 10개까지, 특히 6개까지, 특히 1 또는 2개의 탄소원자로 갖는 알킬렌 그룹이다. 본 발명의 가장 바람직한 구체예에서 Y는 (CH_2) 이다.

Z는 아민, 더욱 바람직하게 3차 아민, 특히 2차 아민, 더욱 특히 1차 아민 및/또는 이것의 염이다. 본 발명의 바람직한 구체예에서 Z는 염 형태인데, 즉 양성자화되어 할라이드, 예를들어 염화물, 황산염, 아황산염, 인산염, 카복실레이트 또는 설포네이트 음이온과 같이 음으로 하전된 적당한 역이온과 결합된다.

임의의 중간물 Y_1 , Y_2 및 Y_3 는 R_1 , R_2 및 R_3 간의 원자의 연결사슬 및 C_1 , 및 C_2 , 각각의 연결사슬을 제공하는 하나이상의 원자를 표시한다. 이 연결사슬은 직접결합 또는 간접결합이며 일반적으로 하나이상의 탄소원자 (예를들어 아릴 고리내 탄소원자를 포함) 및/또는 이종원자(특히 질소 및/또는 산소원자)를 포함할 것이다. Y_1 , Y_2 및 Y_3 는 바람직하게 직접결합, 더욱 바람직하게 임의로 치환되고 10개까지, 특히 6개까지, 특히 1 또는 6개의 탄소원자를 갖는 알킬렌 그룹이다. 본 발명의 가장 바람직한 구체예에서 중간물 Y_1 , Y_2 및 Y_3 는 없는데, 즉 R_1 , R_2 및 R_3 가 각각 C_1 및 C_2 에 직접 연결된다.

R_1 , R_2 및 R_3 는 바람직하게 수소 및/또는 10개까지의 탄소원자, 특히 6개까지, 특히 1 또는 2개의 탄소원자를 갖는 임의 치환된 알킬그룹이다. 본 발명의 가장 바람직한 구체예에서 R_1 , R_2 및 R_3 중 적어도 하나는 아민, 더욱 바람직하게 3차 아민, 특히 2차 아민, 특히 1차 아민 및/또는 이것의 염이다.

N-2-프로페닐-2-프로펜-1-아민, N-메틸알릴아민, N-에틸알릴아민, N-n-프로필알릴아민, N-이소프로필알릴아민, N-n-부틸알릴아민, N-2차-부틸알릴아민, N-3차-부틸알릴아민, N-이소-부틸알릴아민, N-시클로헥실알릴아민 및 N-벤질알릴아민과 같은 모노알릴아민 및/또는 N-치환된 모노알릴아민을 중합시키는 동안에 적당한 반복단위가 유도된다. 모노알릴아민이 특히 바람직하다.

보조층 중합체는 100 mole%까지, 적당하게 25mole%보다 큰, 바람직하게 40mole%보다 큰, 더욱 바람직하게 60mole%보다 큰, 특히 75mole%보다 큰, 특히 90mole%보다 큰 상기 반복단위를 포함한다. 본 발명의 가장 바람직한 구체예에서 중합체는 100mole%의 반복단위를 포함하며 특히 적당한 보조층 중합체는 폴리알릴아민 및/또는 이것의 염이다.

보조층 중합체는 상기 반복단위 이외에 하나이상의 공단량체를 포함하는 공중합체이다. 적당한 부가적 공단량체는 아크릴산, 메타크릴산 또는 아크릴산이나 메타크릴산의 유도체, 바람직하게 아크릴산이나 메타크릴산의 에스테르, 특히 알킬그룹이 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, 3차 부틸, 헥실, 2-에틸, 헥실, 헵틸 및 n-옥틸과 같이 10개까지의 탄소원자를 함유하는 알킬 에스테르로 부터 선택될 수 있다. 특히 바람직한 공단량체는 알킬 아크릴레이트, 예를 들어 에틸 아크릴레이트 또는 부틸 아크릴레이트, 및/또는 알킬 메타크릴레이트, 예를 들어 메틸 메타크릴레이트이다.

보조층 공중합체를 제조하는데 사용하기에 적당한 기타 공단량체로는 아클릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 할로-치환된 아크릴로니트릴, 할로-치환된 메타크릴로니트릴, 하이드록시에틸, 메타크릴레이트, 글리시딜 아클릴레이트, 글리시딜 메타크릴레이트, 이타콘산, 무수 이타콘산 및 이타콘산의 반 에스테르가 있다.

임의의 기타 공단량체로는 비닐 아세테이트, 비닐 클로로아세테이트 및 비닐벤조에이트 같은 비닐 에스테르류 ; 비닐 피리딘 ; 비닐 클로라이드 ; 비닐리덴 클로라이드 ; 말레인산 ; 무수 말레인산 ; 부타디엔 ; 에틸렌 이민 ; 비닐 설폰산 같은 설포화된 단량체 ; 클로로 스티렌, 하이드록시 스티렌 및 알킬화된 스티렌과 같은 스티렌 및 스티렌의 유도체가 있다.

혹종의 역이온을 포함하지 않은 보조층 중합체, 즉 프리(free) 중합체의 분자량은 광범위하게 변할 수 있지만 중량평균 분자량은 바람직하게 1,000,000 미만, 더욱 바람직하게 5,000-200,000 이내, 특히 40,000-150,000 이내, 특히 50,000-100,000 이내이다.

유기산은 비교적 작은분자이고 이것의 분자량은 70-800, 더욱 바람직하게 100-500, 특히 150-200이다. 유기산은 지방족, 복소환식 또는 바람직하게 방향족 물질을 포함할 수 있다. 유기산은 이산(di-acid) 일 수 있지만 바람직하게 일산(mono-acid)이다. 적당한 유기산으로는 프로피온산, 부티르산, 시트르산, 벤조산, 페닐 아세트산, 피발린산 또는 말레인산이 있다.

유기산은 바람직하게 하나의 독립적인 나프탈렌, 특히 하나의 독립적인 벤젠고리를 포함한다. 유기산은 용액내에서 카복실산, 인산, 포스포산 또는 바람직하게 설폰산 그룹과 같은 산 부분을 포함할 수 있다. 적당한 설폰산으로는 비닐 설폰산, 알린 설폰산, 메트알릴 설폰산, 모폴리늄 파라 톨루엔 설폰산 및 파라 스티렌 설폰산이 있다. 특히 바람직한 유기산은 파라 톨루엔 설폰산이며 이것은 암모늄 파라 톨루엔 설폰산으로서 보조층 조성물에 부가될 수 있다.

보조층에 존재하는 유기산과 보조층 중합체의 결합된 양은 보조층 총중량의 100%까지, 특히 92%까지일 수 있다. 보조층은 또한 보조층 중량의 40중량%보다 큰, 바람직하게 50중량%보다 큰, 더욱 바람직하게 70중량%보다 큰, 특히 80중량%보다 큰 유기산과 보조층 중합체를 포함한다.

보조층내에 존재하는 유기산 대 프리 보조층 중합체의 비율은 중량기준으로 1:0.3-10, 바람직하게 1:0.4-5, 더욱 바람직하게 1:0.5-1, 특히 약 1:0.6이다. 이 유기산은 보조층 중합체와 함께 염이나 부분염을 형성한다고 믿어진다.

보조층은 본원에 기재된 보조층 중합체 이외에 기타 중합체 물질을 포함할 수 있는데, 즉 보조층은 보조층 중합체와 하나이상의 기타 중합체 수지의 혼합물로 구성될 수 있다. 중합체 수지물질은 바람직하게 유기수지이고 보조층 중합체와 함께 점착 피복물 형성을 돕는 혹종의 필름형성용 중합체 또는 올리고머 또는 전구체일 수 있다. 적당한 중합체 수지로는 다음과 같은 것들이 있다.

(a) 아민이나 아마이드와 알데하이드의 반응으로 제조되는 "아미노플라스틱" 수지, 일반적으로 멜라민과 포름알데하이드의 알콕실화된 축합 생성물, 예를 들어 핵사메톡시 메틸멜라민, 트리메톡시 트리메틸올 멜라민 포름알데하이드 ;

(b) 폴리에틸렌 테레프탈레이트 같은 호모폴리에스테르 ;

(c) 코폴리에스테르, 특히 설포테레프탈산 및/또는 설포이소프탈산 같은 디카복실산의 설포 유도체로 부터 유도된 것들 ;

(d) 무수 말레인산 또는 이타콘산과 같은 하나이상의 애틸렌성 불포화 공단량체와 스티렌의 공중합체, 특히 GB-A-1540067호에 기재된 공중합체 ;

(e) 아크릴산 및/또는 메타크릴산 및/또는 이것의 저급알킬(6개까지의 탄소원자)의 공중합체, 예를 들어 에틸 아크릴레이트와 메틸 메타크릴레이트의 공중합체, 메틸 메타크릴레이트 / 부틸 아크릴레이트 / 아크릴산(몰비는 55/27 / 18% 및 36/24 / 40%)의 공중합체 ;

(f) 스티렌/아크릴아미드의 공중합체, 특히 GB-A-1174328호 및 GB-A-1134876호에 기재된 형태의 공중합체 ;

(g) 기능화된 폴리올레핀, 특히 말레인화된 폴리부타디엔 ;

(h) 니트로셀룰로스, 에틸셀룰로스 및 하이드록시에틸셀룰로스 같은 셀룰로스 물질 ;

(i) 폴리비닐 알콜 ; 및

(j) 폴리에틸렌 이민.

본 발명의 바람직한 구체예에서 보조층은 가교재를 포함하는데, 가교재는 보조층을 만드는 동안 화학적으로 반응하는 물질로서 바람직하게 그것 자체의 공유결합과 하부층면과의 공유결합을 형성하여 가교결합을 만듦으로서 침착성을 증가시킨다. 가교재는 적당하게 유기물질, 바람직하게 단량체 및/또는 올리고머이고, 특히 피복층 형성전에는 단량체이다. 가교재의 분자량은 바람직하게 5000 미만, 더욱 바람

직하게 2000 미만, 특히 1000 미만, 특히 250-500이다. 또한, 가교제는 용매 침투를 예방하기 위해 내부적으로 가교결합시킬 수 있어야 한다. 적당한 가교제는 에폭시 수지, 알키드 수지, 헥사메톡시메틸 멜라민같은 아민 유도체 및/또는 멜라민, 디아진, 우레아, 환식 에틸렌 우레아, 환식 프로필렌 우레아, 티오우레아, 환식 에틸렌 티오우레아, 아지리딘, 알킬 멜라민, 아릴 멜라민, 벤조 구아나민, 알킬 구아나민 및 아릴 구아나민 같은 아민과 포름알데하이드 같은 알데하이드와의 축합 생성물을 포함할 수 있다. 바람직한 가교제는 멜라민과 포름알데하이드의 축합 생성물이다. 이 축합 생성물은 임의로 알콕실화될 수 있다. 가교제의 가교작용을 촉진하기 위해 촉매가 또한 사용된다. 가교결합용 멜라민 포름알데하이드에 대한 바람직한 촉매로는 염기와의 반응으로 안정화된 말레인산, 파라 톨루엔 설폰산 및 모폴리늄 파라톨루엔 설포네이트가 있다. 보조층은 바람직하게 보조층 총중량에 대해 0.5-70중량%, 더욱 바람직하게 4-50중량%, 특히 6-30중량%, 특히 8-20중량%의 가교제를 포함한다.

본 발명의 바람직한 구체에에서 보조층은 젤라틴 또는 젤라틴유사 물질을 함유하지 않는다. 실제로, 젤라틴을 함유하지 않은 보조층을 사용하여 사진 유제층에 대한 우수한 점착성을 얻을 수 있는 것이 본 발명의 놀랄만한 특징중의 하나이다. 물론, 어떤 지점에 있어서의 손상없이 비교적 소량의 젤라틴을 본 보조층에 부가할 수 있다.

보조층의 두께는 광범위하게 변할 수 있지만 바람직하게 0.005-2.0 μm , 더욱 바람직하게 0.025-0.3 μm 이다. 양면이 피복된 필름에 있어서, 각 보조층의 피복두께는 상기 바람직한 범위내이다.

보조층의 두께가 바람직하게 기판두께의 0.001% 미만이나 10% 이상이 아니어야 하지만, 기판 대 보조층 두께의 비율은 광범위하게 변할 수 있다.

보조층 조성물을 수성의 분산액이나 라텍스로서 중합체 필름기판에 도포함에 의해 수불용성의 보조층 중합체를 사용할 수 있더라도, 보조층 중합체는 일반적으로 수용성이다.

보조층 조성물은 배향된 필름제조에 있어 행해진 연신 공정전에, 연신 공정중 안에 또는 그후에 도포된다. 피복조성물은 두개의 축방향으로 배향된 폴리에스테르, 특히 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름 같이 이미 배향된 필름기판에 도포될 수 있다. 보조층 조성물은 바람직하게 두개의 축방향으로 연신시키는 두개의 단계(세로방향의 연신 및 가로방향의 연신) 사이에 필름기판에 도포되는데, 즉 "인더-드로우(inter-draw)" 피복에 의해 도포된다. 이러한 연신 및 피복순서는 피복된 선형의 폴리에스테르 필름기판을 제조하는데 적당한다. 이 기판은 일련의 회전 롤러에 대해 세로방향으로 연신되고 피복된 후 스텐더오븐내에서 가로방향으로 연신된 다음 바람직하게 열고정된다.

보조층 조성물은 딥(dip) 피복법, 비드(head) 피복법, 역롤러 피복법 또는 슬롯(slot) 피복법 같은 흑종의 적당한 피복기술에 의해 유기용매내 용액이나 수성 분산액으로서 중합체 필름기판에 도포된다.

보조층 조성물이 필름 제조공정후 기판에 도포된다면, 일반적으로 피복층을 건조시키기 위해 피복된 필름을 가열할 필요가 있을 것이다. 피복된 필름을 가열하는 온도는 중합체 기판의 조성물에 따라 달라진다. 피복된 폴리에스테르 기판, 특히 폴리에틸렌 테레프탈레이트 기판은 수성 매체 또는 용매를 사용한 조성물의 경우에 있어서의 용매를 건조시키고 또한 피복물을 연속적이고 균일한 층으로 연합 및 형성시키는 것을 돕기 위해 적당하게 150-240 $^{\circ}\text{C}$, 바람직하게 180 $^{\circ}\text{C}$ 로 가열된다. 대조하여, 피복된 폴리올레핀, 특히 폴리프로필렌은 85 $^{\circ}\text{C}$ -95 $^{\circ}\text{C}$ 에서 가열된다.

통상적인 X-선 또는 필사예술의 젤라틴질의 할로겐화는 유제같은 감광성 사진 유제층은 본 발명의 피복된 필름의 보조층에 직접 또는 간접적으로 점착될 수 있다. 본 보조층과 감광성 사진 유제층 사이에 젤라틴질의 통상적인 보조층을 넣음으로써 간접적인 점착이 이루어질 수 있다. 본 발명의 바람직한 구체에에서, 감광성 사진 유제층은 중간층 없이 본 발명에 따른 피복된 필름의 보조층에 직접 점착된다. 감광성 유제층은 일반적으로 사용되는 흑종의 부가제를 임의로 포함할 수 있다.

보조층을 중합체 기판에 도포하기 전에 또는 감광성 사진 유제층을 보조층에 도포하기 전에, 기판과 보조층의 노출면을 각각 화학적 또는 물리적인 표면개질 처리하여 표면과 연속적으로 도포되는 층간의 결합을 증가시킬 수 있다. 단순성과 효과성 때문에 폴리올레핀 기판이나 보조층의 처리에 특히 적당한 바람직한 처리법으로 노출면을 코로나 방전에 의해 수반되는 높은 전압까지 처리한다. 코로나 방전은 1-100kV의 전위에서 출력이 1-20kW인 고주파, 고전압 발전기를 사용하는 통상적인 장치로써 대기압하의 공기중에서 행해질 수 있다. 방전은 선속도가 분당 1.0-500m인 방전 상태하에서 필름을 절연성 지지 롤러에 통과시킴으로써 편리하게 이루어진다. 방전 전극은 이동하는 필름면에서 부터 0.1-10.0mm로 위치할 수 있다. 기판에 대한 또다른 연구는 기판 중합체상에서 용매 또는 팽창작용을 갖는다고 당업계에 공지된 시약으로 표면을 미리 처리하는 것이다. 폴리에스테르 기판을 처리하는데 특히 적당한 이러한 시약의 예로는 일반적인 유기용매에 용해된 할로겐화 페닐, 예를들어 아세톤이나 메탄올내 p-클로로-m-크레솔, 2,4-디클로로페놀, 2,4,5-또는 2,4,6 -트리클로로페놀 또는 4-클로로로레소시놀의 용액이 있다.

본 발명의 바람직한 구체에에서 기판의 노출면은 보조층을 도포하기 전에 코로나 방전처리와 같은 화학적 또는 물리적 표면개질 처리가 행해지지 않는다. 본 발명의 다른 장점은 기판을 코로나 방전으로 처리하지 않고도 기판에 대한 보조층의 점착성이 우수해질 수 있다는 것이다.

본 발명에 따른 피복된 필름의 하나이상의 층, 즉 기판층, 보조층 또는 감광층은 중합체 필름을 제조하는데 통상적으로 사용된 흑종의 부가제를 함유할 수 있다. 그러므로 염료, 안료, 공극화제, 윤활제, 정전방지제, 산화방지제, 블럭킹방지제, 계면활성제, 미끄럼 보조제, 광택증가제, 프로디그레이던트(prodegradants), 자외선 안정화제, 점도 변형제 및 분산 안정화제와 같은 시약들이 상기 기판층 및/또는 보조층 및/또는 감광층에 적당하게 함유될 수 있다. 특히, 기판은 예를들어 X-선 필름에 대해 청색, 회색 또는 검은색 기판이 필요할때 이러한 색의 염료를 포함할 수 있다. 바람직하게, 기판층에 염료가 사용된다면, 염료는 소량으로, 존재해야 하는데, 일반적으로 50-5000ppm, 특히 500-2000ppm으로 존재한다.

기판 및/또는 보조층은 입자크기가 작은 실리카 같은 미립자 충전제를 포함할 수 있다. 바람직하게 충전제를 투명한 기판층에 사용한다면, 이 충전제는 기판중량의 0.5%를 초과하지 않는, 바람직하게 0.2% 미만의 소량으로 존재해야 한다. 충전제를 보조층에 사용한다면, 충전제는 보조층 중량의 0.05중량%-5중량%,

더욱 바람직하게 0.1-1.0중량%로 존재해야 한다.

본 발명의 피복된 필름은 본원에 기술된 감광성 유체층 이외에 부가적인 물질을 보조층으로 피복된 필름 상에 피복하거나 라미네이팅하여 여러 형태의 합성구조를 만드는데 사용될 수 있다. 예를들어 피복된 필름은 폴리에틸렌으로 라미네이팅 되거나 구리, 알루미늄 및 니켈같은 금속포일(foil)로 라미네이팅될 수 있어서 회로판을 만드는데 사용될 수 있다. 상기 라미네이트를 만들기 위해 진공백 라미네이션, 압축 라미네이션, 풀 라미네이션 또는 기타 표준 라미네이션 방법을 사용할 수 있다.

보조층상에 금속층을 도포하는 것은 통상적인 금속화 방법으로 행해지는데, 예를들어 적당한 액체 매체내 미분된 금속입자의 현탁액으로 도포하거나 또는 바람직하게 진공도가 큰 상태로 유지된 챔버내에서 금속 이 보조층면에 증발되는 진공 증착법으로 행해진다. 적당한 금속으로는 팔라듐, 니켈, 구리(및 브론즈 같은 이것의 합금), 은, 금, 코발트 및 아연이 있지만 알루미늄은 수지층에 결합하기 쉽고 경제적인 면에 있어서도 바람직하다.

금속화는 보조층의 전체 노출면에서 행해지거나 또는 필요에 따라 이것의 특정 부분에서 행해진다.

금속화된 필름은 특정 필름이 사용되는 최종 용도에 따른 두께로 제조된다.

보조층에다 랙커층을 도포하여 드레프팅(drafting) 필름으로서 사용하기에 적당한 필름을 만들 수 있다. 랙커층은 바람직하게 하나이상의 폴리비닐 알콜 및/또는 폴리비닐 아세탈 수지를 포함한다. 폴리비닐 아세탈 수지는 폴리비닐 알콜을 알데하이드와 반응시켜 적당히 제조될 수 있다. 통상적으로 사용가능한 폴리비닐 알콜은 일반적으로 폴리비닐 아세테이트를 가수분해시켜 제조된다. 폴리비닐 알콜은 보통 부분적으로 가수분해된 것(15-30%의 폴리비닐 아세테이트 그룹을 포함) 및 완전히 가수분해된 것(0-5%의 폴리비닐 아세테이트 그룹을 포함) 분류된다. 이런 두가지 형태의 폴리비닐 알콜은 통상적으로 사용가능한 폴리비닐 아세탈 수지를 제조하는데 사용된다. 아세탈 반응의 조건 및 사용된 특별한 알데하이드와 폴리비닐 알콜의 농도에 따라 폴리비닐 아세탈 수지내에 존재하는 하이드록실 그룹, 아세테이트 그룹 및 아세탈 그룹의 비율이 결정된다. 하이드록실, 아세테이트 및 아세탈 그룹은 일반적으로 분자내에 무작위적으로 분포되어 있다. 적당한 폴리비닐 아세탈 수지로는 폴리비닐 부티랄, 바람직하게 폴리비닐 포름알이 있다.

락커층은 미분된 미립자 물질을 부가적으로 함유한다. 중합체 필름이 드레프팅 재료로서 사용될 경우, 사용된 미립자 물질은 기록될 수 있는 필름면에 표면의 거칠기를 제공해야 하며 연필, 코레용 및 잉크 같은 필기도구의 자국을 보유할 것이다.

미분된 미립자 물질은 실리카, 실리케이트, 분쇄된 유리 초크, 활석, 다이아모타셔스트(diamotaceous earth), 탄산 마그네슘, 산화아연, 지르코니아, 탄산칼슘 및 이산화티타늄으로 부터 선택된다. 미분된 실리카는 드레프팅 물질을 제조하기 위한 바람직한 물질이며 이것과 함께 소량의 기타물질을 함침시켜 필요한 반투명도를 얻고 피복물의 거칠기 및 기록저항을 증가시킬 수 있다. 바람직하게, 충전제를 랙커층에 사용한다면, 충전제는 중합체 물질 중량의 50중량%를 초과하지 않는 양으로 존재해야 하며 이것의 평균 입자 크기는 15 μ m를 초과하지 않는 크기, 바람직하게 10 μ m 미만, 특히 0.01-0.05 μ m이다.

본 발명의 보조층으로 피복된 필름은 기타 유기용매 및/또는 수성용매를 기본으로 하는 잉크 및 랙커, 예를들어 인쇄용 잉크, 아크릴 피복물, 셀룰로스 아세테이트 부티레이트 랙커 및 사무실 제도용인 디아조늄 피복물로 피복될 수 있다. 피복된 필름은 또한 보호용 필름, 사진인화용, 비즈니스 그래픽용 및 열 전사 인쇄같은 전자적 형상(imaging) 용으로 사용된다.

제1도에서, 필름은 중합체 기판층(1)의 한면(3)에 보조층(2)이 결합되어 있다.

제2도의 필름은 또한 보조층(2)의 한면(5)에 결합된 부가적인 감광층(4)을 포함한다.

본 발명은 다음 실시예에서 더욱 상세히 설명된다.

다음과 같은 테스트 방법을 사용하였다.

(1) 필사예술의 젤라틴 점착 테스트

다음과 같은 성분을 함유한 젤라틴 제제를 만들었다.

물	684ml
사진용 젤라틴	102g
메탄올	42.5ml
콩고적색 염료(21 물내 35g)	170ml
사포닌(135ml 물내 15g)	15ml
수산화칼륨(55ml 물내 45g)	0.35ml

100g의 젤라틴 제제를 40 $^{\circ}$ C의 물욕에서 가열하고 0.75ml의 포름알데하이드용액(물내 약 40%w w/v 포름알데하이드 용액 50% v/v)을 교반하면서 부가했다. 40 $^{\circ}$ C에서 30분간 인큐베이션한 후에 젤라틴 제제를 7번 Meyer Bar를 이용해 필름상에 피복하였다. 피복된 젤라틴 층을 상온에서 약 4 분간 방치하여 경화시키고 상대습도가 30%이고 온도가 40 $^{\circ}$ C인 오븐에 옮겨 30분간 두었다. 젤라틴으로 피복된 필름을 오븐에서 꺼내어 젤라틴층의 점착강도를 표준 크로스해치(cross-hatch) 점착테이스트-건식 테스트를 사용해 측정했다. "습식" 테스트를 위해, 젤라틴으로 피복된 필름을 찬물에 5분간 담그었다. 젤라틴층의 갈래로써 크로스해치 패턴을 만든후 집게손가락으로 서서히 6번 문질렀다. "습식" 및 "건식" 테스트에 대한 점착 강도를 1-5등급으로 평가하였는데 1은 점착성이 우수한 것으로서 젤라틴이 떼어지지 않은 것이고 5는 점착성이 조조한 것으로서 모든 젤라틴이 떼어진 것을 나타낸다.

(2) X-선 형태의 사진유제 점착 테스트

표준 염화은인 X-선 형태의 사진유제를 7번 Meyer Bar를 사용해 필름상에 피복하였다. 피복된 필름을 40℃ 오븐에서 30분간 건조시키고 상온에서 30분간 안정화시켰다. 다음에 “건식” 및 “습식” 점착 테스트를 상기와 같이 행하였다.

[실시에 1]

폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름을 용융압출시키고 냉각된 회전 드럼상에서 캐스팅 하며 압출방향으로 이것의 원래크기의 약 3배까지 연신시켰다. 한 방향으로 배향된 필름을 다음 성분들로 구성된 보조층 조성물로 피복하였다.

PAA-HCL-108 500ml

(폴리알릴아민 하이드로클로라이드의

10% w/w 수성 분산액

-Nitto Boseki CoLtd에서 제조)

Cymel 350 150ml

(멜라민 포름알데하이드의

10% w/w 수성용액

-Dyno Cyanamid에서 제조)

암모늄 파라 톨루엔 설펜산 750ml

(10% w/w 수성용액)

Synperonic NP 10 70ml

(노닐 페놀 에톡실레이트의

10% w/w 수성용액

-ICI에서 제조)

물 2.51 까지

피복된 필름을 스팀 오븐에 통과시키므로써 필름을 옆방향으로 원래 크기의 약 3배까지 연신시켰다. 두개의 축방향으로 연신된 피복된 필름을 통상적인 방법에 의해 약 220℃에서 열고정시켰다. 피복된 필름의 최종 두께는 100 μ m였다. 건조된 보조층 두께는 0.11 μ m이고 피복물 중량은 1.1mgdm⁻²였다.

피복된 필름을 상기 점착 테스트로 평가하였더니 필사예술의 젤라틴 및 X-선 형태의 사진유제에 대한 “건식” 및 “습식” 테스트에서 등급 1이 기록되었는데 이것으로써 점착성이 우수하다는 것을 알았다.

[실시에 2]

본 실시예는 본 발명에 따르지 않은 비교 실시예이다. 피복 단계를 뺀것을 제외하고는 실시예 1의 과정을 반복하였다.

두개의 축방향으로 배향된 피복되지 않은 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름을 상기된 점착 테스트로 평가하여 필사예술의 젤라틴 및 X-선 형태의 사진 유제에 대한 “건식” 및 “습식” 테스트에서 등급 5가 기록되었는데 이것으로써 점착성이 저조함을 알았다.

[실시에 3]

본 실시예는 본 발명에 따르지 않은 비교 실시예이다. 보조층 조성물이 흑중의 암모늄 파라 톨루엔 설펜산을 함유하지 않았던 것을 제외하고 실시예 1의 과정을 반복하였다. 피복된 필름을 필사예술의 젤라틴에 대한 “건식” 및 “습식” 점착 테스트로 평가하여 등급 4가 기록되었는데 이것으로써 점착성이 보통임을 알았다.

[실시에 4]

보조층 조성물을 필름 제조 과정이 아닌 두개의 축방향으로 배향된 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름에다 1번 Meyer바를 사용해 도포했던 것을 제외하고 실시예 1의 과정을 반복하였다. 피복된 필름을 180℃의 오븐내에서 1분간 건조시켰다. 건조된 보조층의 두께는 0.32 μ m이고 피복물 중량은 3.2mgdm⁻²였다.

피복된 필름을 상기된 점착 테스트로 평가하여 필사예술의 젤라틴 및 X-선 형태의 사진 유제에 대한 “건식” 및 “습식” 테스트에서 등급 1이 기록되었는데 이것으로써 점착성이 우수함을 알았다.

[실시에 5]

폴리에틸렌 테레프탈레이트 기관층이 중합체 중량을 기준으로 하여 18중량%의 미분된 미립자 황산바륨 충전제(평균입자 크기는 0.4 μ m)를 함유했던 것을 제외하고 실시예 1의 과정을 반복했다.

피복된 필름을 상기된 점착 테스트로 평가하여 필사예술의 젤라틴 및 X-선 형태의 사진유제에 대한 “건식” 및 “습식” 테스트에서 등급 1이 기록되었는데 이것으로써 점착성이 우수함을 알았다.

[실시에 6]

본 실시예는 본 발명에 따르지 않은 비교 실시예이다. 보조층 조성물이 당므 성분들을 함유했던 것을 제

외하고 실시예 1의 과정을 반복했다.

아크릴 수지 30ml

(46/46/8mole%인

메틸 메타크릴레이트/에틸 아크릴레이트/

메타크릴아미드의 46% w/w 수성 라텍스)

암모늄 나이트레이트 0.5ml

(10% w/w 수성용액)

Syperonic N

(노닐 페놀 에톡실레이트의

27% w/w 수성용액

-ICI 에서 제조)

탈염수 11까지

건조된 보조층 두께는 $0.025\mu\text{m}$ 이고 피복물 중량은 0.5mgdm^{-2} 였다. 피복된 필름을 상기 필사예술의 젤라틴 및 X-선 형태의 사진 유제에 대한 "습식" 정착 테스트로 평가하여 등급 5가 기록되었는데 이것으로써 정착성이 저조함을 알았다.

상기 실시예들은 본 발명의 피복된 필름 및 감광성 사진 필름의 개선된 특성들을 설명한다.

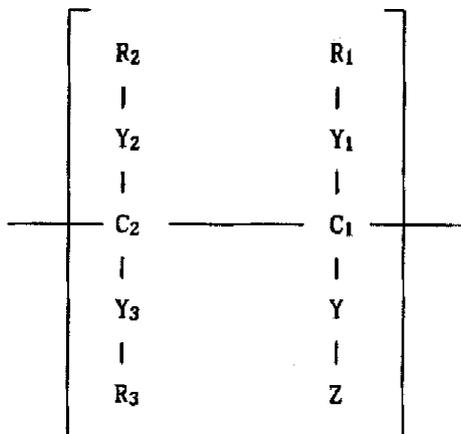
(57) 청구의 범위

청구항 1

최소한 하나이상의 질소원자가 결합되어 있는 최소한 하나이상의 반복단위로된 중합체 및 유기산으로 구성된 보조층을 중합체 필름기판의 최소 한면에 갖고 있는 피복된 필름에 있어서, 상기 보조층내의 유기산 대 중합체 비율이 중량기준으로 1:0.1-20인 피복된 필름.

청구항 2

제1항에 있어서, 반복단위가 다음 구조식을 갖는 피복된 필름.



식중, 2는 아민, 아마이드, 4차 암모늄 및/또는 이것의 염, R_1 , R_2 및 R_3 는 같거나 상이한바 수소, 할로겐, 알킬, 니트릴, 아민, 아마이드, 4차 암모늄, 캐톤, 에테르, 비닐 및/또는 이것의 염, 및 Y , Y_1 , Y_2 및 Y_3 는 같거나 상이한바 임의의 중간물임.

청구항 3

제2항에 있어서, Y 가 10개까지의 탄소원자를 갖는 알킬렌 그룹인 피복된 필름.

청구항 4

제2항 또는 제3항에 있어서, Z 가 1차 아민 및/또는 이것의염인 피복된 필름.

청구항 5

제2항 내지 제4항중 어느 한 항에 있어서, R_1 , R_2 및 R_3 가 수소 및/또는 10개까지의 탄소원자를 갖는 알킬 그룹인 피복된 필름.

청구항 6

제2항 내지 제5항중 어느 한 항에 있어서, 중간물 Y_1 , Y_2 및 Y_3 가 없는 피복된 필름.

청구항 7

전기한 항중 어느 한 항에 있어서, 유기산의 분자량이 70-800인 피복된 필름.

청구항 8

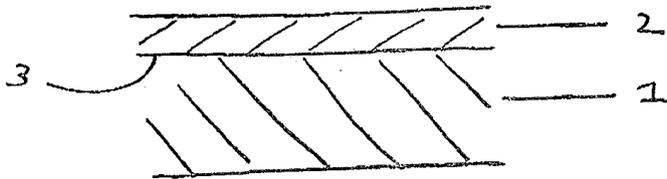
전기한 항중 어느 한 항에 있어서, 보조층이 가교제를 포함하는 피복된 필름.

청구항 9

중합체 물질로 된 기관층을 만들고 필름을 연신시키기 전에 기관의 최소 한면에 최소한 하나이상의 질소 원자가 결합되어있는 최소한 하나이상의 반복단위로 된 중합체 및 유기산으로 구성된 보조층을 도포하여 피복될 필름을 제조하는 방법에 있어서, 상기 보조층내의 유기산 대 중합체 비율이 종량기준으로 1:0.1-20인 방법.

청구항 10

제1항 내지 제8항중 어느 한 항에 정의된 바와 같거나 또는 제9항의 방법에 따라 제조된 피복된 필름의 보조층상에 감광성 사진 유제층이 직접 또는 간접적으로 도포되어 있는 감광성 사진 필름.

도면**도면1****도면2**