



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0148808
(43) 공개일자 2022년11월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B32B 15/09 (2006.01) B32B 15/085 (2006.01)
B32B 15/18 (2006.01) B32B 15/20 (2006.01)
B32B 27/08 (2006.01) B32B 37/06 (2006.01)
B32B 37/08 (2006.01) B32B 37/15 (2006.01)
B32B 38/00 (2006.01)

(52) CPC특허분류

B32B 15/09 (2013.01)
B32B 15/085 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2022-7028443

(22) 출원일자(국제) 2021년03월08일

심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2022년08월17일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2021/055781

(87) 국제공개번호 WO 2021/180651

국제공개일자 2021년09월16일

(30) 우선권주장

20161925.1 2020년03월09일
유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인

타타 스틸 이즈무이텐 베.뷔.

네덜란드 이즈무이텐 (1970 씨에이) 피. 오. 박스
10,000

(72) 발명자

콘드라티우크 드미트리

네덜란드 1970 씨에이 이즈무이텐 피오 박스
10000, 타타 스틸 네덜란드 테크놀로지 비.브이.,
그룹 인텔렉추얼 프로퍼티 서비스즈 -3지.37

페닝 잔 폴

네덜란드 1970 씨에이 이즈무이텐 피오 박스
10000, 타타 스틸 네덜란드 테크놀로지 비.브이.,
그룹 인텔렉추얼 프로퍼티 서비스즈 -3지.37

(74) 대리인

특허법인명신

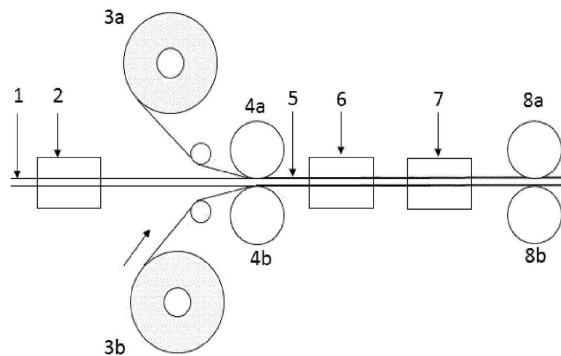
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 포장용 적층 금속판의 제조 방법 및 이에 의해 제조된 포장용 금속판

(57) 요약

본 발명은 포장 응용을 위한 적층 금속판을 제조하는 방법과 이 방법에 의해 생산된 포장 응용을 위한 적층 금속판에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B32B 15/18 (2013.01)

B32B 15/20 (2013.01)

B32B 27/08 (2021.01)

B32B 37/06 (2013.01)

B32B 37/08 (2013.01)

B32B 37/153 (2020.08)

B32B 2038/0028 (2013.01)

B32B 2307/516 (2013.01)

B32B 2307/518 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

라인 속도(v)로 작동되는 연속 코팅 라인에서 적층 금속판(9)을 제조하는 방법으로서,

상기 적층 금속판(9)은 라미네이트 층(3a)을 포함하며, 상기 방법은:

- 금속판(1)을 제공하는 단계;
- 상기 금속판(1)의 적어도 한 면에 코팅을 위해 라미네이트 층(3a)을 제공하는 단계로서, 상기 라미네이트 층(3a)의 제1 ATR-FTIR 스펙트럼과 제2 ATR-FTIR 스펙트럼 사이의 유클리드 거리 행렬(D)의 값이 0.20 이상이고, 상기 제1 스펙트럼은 상기 적층 금속판의 기계 방향에 평행하거나 수직인 입사 IR-빔으로 ATR-FTIR 분광에서 측정되고, 상기 제2 스펙트럼은 70° 와 110° 사이에서 선택된 상기 라미네이트 층의 평면 내의 각도(α)에 걸쳐 상기 적층 금속판을 회전시킨 후 상기 분광계에서 측정되며, 상기 ATR-FTIR 스펙트럼은 1160 내지 1520 cm^{-1} 범위를 포함하는 스펙트럼 범위에서 측정되는, 단계;
- 상기 라미네이트 층(3a)을 상기 금속판(1)에 적층하여 적층 금속판(9)을 제조하는 단계;
- 상기 라미네이트 층(3a)을 용융시키기에 충분히 높은 설정점(T2)으로 상기 적층 금속판(9)을 후-가열하는 단계;
- 상기 후-가열된 적층 금속판(9)을 냉각하여, 바람직하게는 금속 냉각하여, 상기 라미네이트 층(3a)의 제1 ATR-FTIR 스펙트럼과 제2 ATR-FTIR 스펙트럼 사이의 유클리드 거리 행렬(D)이 0.10 이하의 범위인 값을 갖는 적층 금속판(9)을 생성하는 단계로서, 상기 제1 스펙트럼은 상기 적층 금속판의 기계 방향에 평행하거나 수직인 입사 IR-빔으로 ATR-FTIR 분광계에서 측정되고, 상기 제2 스펙트럼은 70° 와 110° 사이에서 선택된 상기 라미네이트 층의 평면 내의 각도(α)에 걸쳐 상기 적층 금속판을 회전시킨 후 상기 분광계에서 측정되고, 상기 ATR-FTIR 스펙트럼은 1160 내지 1520 cm^{-1} 범위를 포함하는 스펙트럼 범위에서 측정되는, 단계;

를 포함하는, 적층 금속판(9)의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

금속판 상에 코팅하기 위한 상기 라미네이트 층은 하나 이상의 층으로 구성되고,

- 상기 하나 이상의 층을 형성하기 위해 하나 이상의 압출기에서 열가소성 고분자 과립을 용융시키는 단계;
 - 상기 용융된 고분자를 평평한 (공)압출 다이 및/또는 2개 이상의 캘린더링 롤을 통해 통과시킴으로써 2개 이상의 층으로 이루어진 열가소성 고분자 필름을 형성하는 단계에 의해 제공되며,
- 선택사항으로 후속적으로:
- 고체 열가소성 고분자 필름을 형성하기 위해 상기 열가소성 고분자 필름을 냉각시키는 단계;
 - 선택사항으로 상기 열가소성 고분자 필름의 에지를 트리밍하는 단계;
 - 연신 장치에서 길이 방향으로만 연신력을 가하여 상기 고체 고분자 필름을 연신함으로써 상기 고체 열가소성 고분자 필름의 두께를 감소시키는 단계;
 - 선택사항으로 상기 연신된 열가소성 고분자 필름의 에지를 트리밍하는 단계;

가 뒤따르는, 적층 금속판(9)의 제조 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 연속 코팅 라인의 후-가열 설정점(T2) 또는 라인 속도(v), 또는 후-가열 설정점 및 라인 속도 모두는 후-가열 및 냉각 후 상기 라미네이트 층의 유클리드 거리 행렬(D)의 값이 0.10보다 큰 경우 조정되는, 적층 금속판(9)의 제조 방법.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 각도(α)는 바람직하게는 80° 와 100° 사이에서 선택되고, 더 바람직하게는 약 90° 인, 적층 금속판(9)의 제조 방법.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 금속판은 강이고, 바람직하게는 상기 강은 코팅되지 않은 냉간 압연 강, 주석도금판(tinplate), ECCS(TFS라고도 함), TCCT, 아연도금 강 또는 알루미늄 도금 강인, 적층 금속판(9)의 제조 방법.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 열가소성 고분자 필름은 단층 또는 다층 폴리에스터 또는 폴리올레핀 고분자 필름인, 적층 금속판(9)의 제조 방법.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 하나 이상의 열가소성 고분자 필름이 이축(biaxially) 배향된 고분자 필름인, 적층 금속판(9)의 제조 방법.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 하나 이상의 열가소성 고분자 필름이 단축(uniaxially) 배향된 고분자 필름인, 적층 금속판(9)의 제조 방법.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 라미네이트 층은 연속 공정에서 중단 없이 적층 금속판을 생성하기 위해 상기 금속판 상에 적층되는, 적층 금속판(9)의 제조 방법.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 라미네이트 층(3a)은 적어도 용기 또는 캔과 같은 포장재의 내부가 되는 상기 금속판의 측면에 적용되고, 상기 라미네이트 층의 폴리에스터는 70 몰% 이상의 에틸렌 테레프탈레이트 단위를 함유하는, 적층 금속판(9)의 제조 방법.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 라미네이트 층(3a)은 적어도 용기 또는 캔과 같은 포장재의 내부가 되는 상기 금속판의 측면에 적용되고, 상기 라미네이트 층의 폴리에스터는 85 몰% 이상의 부틸렌 테레프탈레이트 단위를 함유하는, 적층 금속판(9)의 제조 방법.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 라미네이트 층이 적어도 용기 또는 캔과 같은 포장재의 내부가 되는 상기 금속판의 측면에 적용되고, 상기 라미네이트 층의 폴리에스터는 폴리에틸렌 테레프탈레이트와 폴리부틸렌 테레프탈레이트의 혼합을 함유하고, 바람직하게는 PET 대 PBT의 비율이 60:40 이상인, 적층 금속판(9)의 제조 방법.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 라미네이트 층이 적어도 용기 또는 캔과 같은 포장재의 내부가 되는 상기 금속판의 측면에 적용되고, 상기 라미네이트 층의 폴리에스터는 에틸렌 테레프탈레이트 단위를 85 몰% 함유하는 폴리에스터와 부틸렌 테레프탈레이트 단위를 85 몰% 이상 함유하는 폴리에스터의 혼합을 85 몰% 이상 함유하는, 적층 금속판(9)의 제조 방법.

청구항 14

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 라미네이트 층(3a)이 50 질량% 이상의 폴리에스터를 함유하는 단층 또는 50 질량% 이상의 폴리에스터를 함유하는 복수의 층(3a', 3a'', 3a''')을 포함하고, 상기 라미네이트 층은 상기 금속판 상에 적층되기 전에 한 방향으로 바람직한 분자 배향을 가지며, 상기 라미네이트 층의 제1 ATR-FTIR 스펙트럼과 제2 ATR-FTIR 스펙트럼 사이의 유클리드 거리 행렬(D)의 값은 0.20 이상이고, 상기 금속판 상에 적층된 후 상기 라미네이트 층은 상기 라미네이트 층의 제1 ATR-FTIR 스펙트럼과 제2 ATR-FTIR 스펙트럼 사이의 D 값이 0.10 이하인, 적층 금속판(9)의 제조 방법.

청구항 15

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 따른 방법에 의해 얻거나 얻을 수 있는 포장용 적층 금속판(9)로서,

상기 적층 금속판은 금속판(1) 및 이 금속판(1)의 적어도 한 면을 덮는 라미네이트 층(3a)을 포함하고, 상기 라미네이트 층(3a)은 50 질량% 이상의 폴리에스터를 함유하는 단층 또는 50 질량% 이상의 폴리에스터를 함유하는 복수의 층(3a', 3a'', 3a''')을 포함하며, 여기서 상기 금속판 상에 적층 후 상기 라미네이트 층은 상기 라미네이트 층(3a)의 제1 ATR-FTIR 스펙트럼과 제2 ATR-FTIR 스펙트럼 사이의 D 값이 0.10 이하이며, 상기 제1 스펙트럼은 상기 적층 금속판의 기계 방향에 평행하거나 수직인 입사 IR-빔으로 ATR-FTIR 분광계에서 측정되고, 상기 제2 스펙트럼은 70° 와 110° 사이에서 선택된 상기 라미네이트 층의 평면에서의 각도(α)에 걸쳐 상기 적층 금속판을 회전시킨 후 상기 분광계에서 측정되며, 상기 ATR-FTIR 스펙트럼은 1160 내지 1520 cm^{-1} 의 범위를 포함하는 스펙트럼 범위에서 측정되는, 포장용 적층 금속판(9).

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 포장용 적층 금속판의 제조 방법 및 이에 의해 제조된 포장용 적층 금속판에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 포장용 적층 금속판은 금속판과, 금속판의 적어도 일면을 덮는 라미네이트 층을 포함한다. 이러한 적층 금속판은 금속판에 라미네이트 층을 적층함으로써 제조된다. 라미네이트 층이 폴리에스터를 적어도 부분적으로 포함하는 경우, 라미네이트 층은: i) 라미네이트 층을 금속판에 열 접합하는 것에 의해, 또는 ii) 라미네이트 층과 금속판 사이에 접착 촉진제를 사용하는 것에 의해, 또는 iii) 접착층을 포함하는 라미네이트 층을 사용하는 것에 의해, 금속판에 적용된다. 라미네이트 층은, 인라인(in-line) 생성되어 통합된 적층 단계에서 금속판에 적층되거나, 또는 미리 생성된 라미네이트 층이 별도의 적층 공정 단계에서 금속판에 적층될 수도 있다.

[0003] 라미네이트 층을 금속판 위에 적층하기 전에 라미네이트 층이 제조되는 방식은, 전체는 아닐지라도 대부분이 두꺼운 주조 필름을 얇은 라미네이트 층으로 연신(stretching)한 후 이어서 금속판에 적층 동안 라미네이트 층의 수축을 피하기 위해 종종 어닐링(annealing)(열 경화) 하여 생성되는 것을 의미한다. 대부분의 연신된 라미네이

트 층들에서, 고분자 분자들은, 필름이 이축으로(biaxially) 연신되었는지 또는 단축으로(uniaxially) 연신되었는지 여부에 따라, 이축 배향되거나 또는 단축 배향된다. 라미네이트 층이 가로 방향으로 연신된 경우 열 경화는 특히 중요하다.

[0004] 가장 일반적으로 사용되는 라미네이트 층은 이축 연신되며(또는 이축 배향되며(BO)) 여기서 라미네이트 층들은 기계 방향(MD: machine direction)에서 및 기계 방향에 수직인 방향(교차 또는 가로 방향(TD: transverse direction))에서 유사한 배향 정도(degree of orientation)를 갖는다. 강 기재에 적층된 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET) 및 폴리부틸렌 테레프탈레이트(PBT) 및 이들의 혼합물과 같은 반-결정질 폴리에스터에 기초한 BO-라미네이트 층의 예가 EP0312304에 개시되어 있다. 대부분의 경우 BO 라미네이트 층은 기계 방향(MD) 및 가로 방향에서 동일한 정도로 연신된다. 이것은 일반적으로 고분자 사슬의 면내 배향이 더 균일한 재료를 제공한다.

[0005] 라미네이트 층의 대안적인 연신 유형은 US9346254B2에 개시된 바와 같은 단축 연신이다. 금속 기재의 한 면 또는 양면에 기계 방향 배향된(MDO) 라미네이트 층이 제공된다. 열 경화 없이 이 단축 연신에 의해 연신 방향으로 고분자 사슬의 강한 배향을 유지하는 라미네이트 층이 얻어진다. 이 라미네이트 층은 또한 가로 방향(TDO)으로 단축 연신되어 가로 방향에서 고분자 사슬의 강한 배향을 얻을 수 있다. MDO 및 TDO 라미네이트 층에서, 두 면내 방향(MD 및 TD) 모두에서 라미네이트 층의 특성이 상이하다.

[0006] 열 경화 없는 MDO 라미네이트 층을 사용하는 경우의 단점은 적층 동안 MDO 라미네이트 층의 주름 및 수축 측면에서의 안정성이 열 경화된 MO 또는 BO 라미네이트 층의 안정성보다 낮다는 것이다. 반면, 열 경화된 라미네이트 층은 더 비싸고 미리 준비된 필름으로만 사용할 수 있다. 따라서 그 경우에 라미네이트 층 제조와 라미네이트 공정의 통합은 실용적이지 않다. PET 및 PBT와 이들의 혼합물과 같은 폴리에스터를 기반으로 한 열 경화된 BO-라미네이트 층을 제조하기 위한 장비는 또한 많은 자본 지출이 필요하고 라미네이트 조성 또는 레시피의 변경에 대해 융통성이 없다.

[0007] 가열된 금속판 상에 라미네이트 층의 열 접합은 적어도 금속 기재의 표면에서 라미네이트 층의 재용융을 통해 잔류 배향을 감소시키거나 제거한다. 잔류 배향이 충분히 감소되지 않으면 적층 금속판의 성형성, 내식성 및 외관이 불충분하다고 알려져 있다. 따라서 적층 금속판의 라미네이트 층의 잔류 배향을 평가하는 것은 고객에게 양질의 적층 금속판을 보장하는 데 가장 중요하다.

[0008] 라미네이트 층의 잔류 배향을 확인하는 일반적인 절차는 인장 강도 측정(W01997030841), 복굴절(US5753328) 및 광각 X선 산란(WAXS)(JP2011008170)을 포함하며, 이들은 금속판을 용해하여 적층된 금속판으로부터 라미네이트 층이 제거된 후에만 라미네이트 층의 분석에 적합하다.

[0009] 따라서 이러한 방법들은 적층 금속판을 제품으로서 분석하는 데 적합하지 않다. 또한, 복굴절은, 재현성 문제를 일으킬 수 있는 고분자 결정립의 크기에 대한 복굴절의 민감도로 인해, 투명한 필름을 평가하는 데만 적합하다. 적층 금속판 상의 반-결정질 고분자를 평가하는 데 극성 라만 분광법(polarized Raman spectroscopy)이 사용될 수 있다(US20160257099 참조). 그러나 반-결정질 고분자에 대해 극성 라만 광을 사용하는 것은 산란 문제로 인해 투명(착색되지 않은) 고분자 필름/코팅의 품질 제어에만 적합하다(Technical Note AN-922, 2001, W.M. Doyle, Axiom Analytical). 또한, 이러한 방법들은 많은 시간이 걸리고 완료하는 데 며칠 또는 몇 주가 걸리며, 샘플 준비에 상당한 노력이 필요하다. 이러한 기간과 준비는 연속 생산 라인과 양립할 수 없다. 왜냐하면, 평가 결과는 적층 금속판의 생산 공정이 완료되고 오랜 시간 후에야 알 수 있기 때문이다. 따라서, 원하지 않는 잔류 배향을 식별하는 경우 빠른 반응이 불가능하며, 잠재적으로 상당한 양의 불량 재료(rejected material)가 발생할 수 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명의 목적은 라미네이트 층의 잔류 배향이 낮거나 부재하도록 제어된 적층 금속판의 제조 방법을 제공하는 것이다.

[0011] 다른 목적은 라미네이트 층의 잔류 배향이 낮거나 부재하고 불량 재료의 양이 감소된 적층 금속판을 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

[0012] 다른 목적은 불량 재료의 양을 줄이기 위해 잔류 배향 정도를 신속하게 결정하는 방법을 제공하는 것이다.

[0013] 또 다른 목적은 배향 정도가 낮은 적층 금속판을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0014] 본 발명의 제1 측면에서, 상기 목적들 중 하나 이상은 포장용 적층 금속판(9)의 제조 방법에 의해 달성되며, 적층 금속판은 금속판(1)과, 이 금속판의 적어도 한 면을 덮는 라미네이트 층(3a)을 포함하며, 여기서 라미네이트 층(3a)은 50 질량% 이상의 폴리에스터를 함유하는 단일 층을 포함하거나, 또는 각각 50 질량% 이상의 폴리에스터를 함유하는 복수의 층(3a', 3a'', 3a''')을 포함하며, 여기서 라미네이트 층(3a)은 금속판(1)에 적층되기 전에 한 방향에서 바람직한 분자 배향을 가지며, 여기서 라미네이트 층(3a)의 제1 및 제2 ATR-FTIR(Attenuated Total Reflectance Fourier Transformed Infrared spectrometer) 스펙트럼 사이의 유클리드 거리 행렬(Euclidean distance matrix)(D)은 적어도 0.20(즉, 0.20 이상)의 값을 가지며, 여기서 라미네이트는 금속판 상에 적층 후 라미네이트 층(3a)의 제1 및 제2 ATR-FTIR 스펙트럼 사이의 D 값이 0.10 이하이며, 여기서 제1 스펙트럼은 적층 금속판의 기계 방향에 평행하거나 수직인 입사 IR-빔으로 ATR-FTIR 분광계에서 측정되고, 제2 스펙트럼은 70° 내지 110° 사이에서 선택된 상기 라미네이트 층의 평면에서의 각도(α)에 걸쳐 상기 적층 금속판을 회전시킨 후 상기 분광계에서 측정되며, 여기서 ATR-FTIR 스펙트럼은 1160 내지 1520 cm^{-1} 의 범위를 포함하는 스펙트럼 범위에서 측정된다.
- [0015] W02017102143은 코팅 라인에서 금속 스트립의 주 표면에 폴리에스터 필름을 적층하는 방법을 개시하고 있으며, 이 경우 폴리에스터 필름의 필름 장력, 라인 속도 및 항복 응력의 적절한 조합을 선택함으로써 적층 동안 폴리에스터 필름의 구김 및 주름을 방지하는 데 중점을 둔다.
- [0016] W02019110616은 주식도금판에 다수의 좁은 고분자 스트립을 적층함으로써 3-조각 캔용 고분자 코팅된 강판을 제조하는 방법을 개시하고 있다.
- [0017] W02017102143 및 W02019110616은 모두 적층 후 저결정성 또는 비결정성 고분자 필름을 달성하기 위해 의도된 적층 후 후-가열 단계의 사용을 개시하지만, 어느 것도 결정화도(crystallinity) 수준을 신속하게 결정하는 방법을 개시하지 않는다. X선 회절, 밀도 측정 및 DSC 방법과 같이 시간이 많이 소요되는 오프라인 방법만이 일반적인 말로 언급하고 있다.
- [0018] 상기 제1 및 제2 ATR-FTIR 스펙트럼 사이의 유클리드 거리 행렬(D)은 각도(α)의 선택에 따라 달라지므로 각도(α)는 청구된 범위에서 선택되어야 하며, 비교가능하고 명확한 결과를 얻기 위해 라미네이트 층의 제1 및 제2 ATR-FTIR 스펙트럼을 비교할 때 동일한 각도를 사용해야 한다.
- [0019] 적층 금속판의 기계 방향(MD)은 금속판의 압연 방향(RD) 및 적층 공정에서 금속판의 이동 방향과 동일하다.
- [0020] 바람직하게는, 제1 스펙트럼은 기계 방향에 있는 배향으로 측정되고, 제2 스펙트럼은 70° 내지 110° 사이에서 선택된 각도에 걸친 회전 후 측정된다. 대안으로, 제1 스펙트럼은 기계 방향에 수직인 배향으로 측정되고 제2 스펙트럼은 70° 에서 110° 사이에서 선택된 각도에 걸친 회전 후 측정된다.
- [0021] D 값이 0인 것은 제1 스펙트럼과 제2 스펙트럼이 관찰된 범위 영역에서 일치하는 것과 두 방향에서 고분자 코팅의 배향에 차이가 없음을 의미한다. D 값이 0보다 큰 것($D > 0$)은 라미네이트 층에 잔류 배향이 있음을 나타낸다. 최대 0.10(즉, 0.10 이하)의 허용 가능한 수준의 D는 참조 샘플을 기반으로 결정된다. D 값이 0.20이면 두 스펙트럼 사이에 상당한 차이가 있는데, 이는 라미네이트 층의 고분자 사슬의 배향이 두 방향에서 다르다는 것을 의미한다. 최소 0.30 또는 심지어 0.40의 D 값에서 차이는 훨씬 더 두드러지고, 따라서 배향 정도의 차이도 더 두드러진다.
- [0022] 본 발명은 금속판에 적층하기 전의 라미네이트 층이 압연 방향(RD)과 가로 방향(TD)에서 배향에 뚜렷한 차이를 갖는 경우들에 적용할 수 있다. 만일 적층 전에 두 방향에서의 배향이 동일하면, 적층 전에 D가 낮을 가능성이 있다. 이것은 RD 및 TD에서 동일한 정도로 연신된 이축 배향된 라미네이트 층들의 경우와, 중간 고화(solidification) 및 연신 없이 금속에 직접 적층되는 압출된 라미네이트 층의 경우이다.
- [0023] 본 발명은 특히 라미네이트 층이 기계 방향으로만 또는 가로 방향으로만 연신되는 경우에 적용 가능하다.
- [0024] 바람직한 실시형태들은 종속항 2 내지 14에 의해 제공된다.
- [0025] 본 발명은 연속 코팅 라인에서 적층 금속판을 제조하는 방법에서 구현되며, 이 방법은 다음 단계들을 포함한다:
- [0026] - 금속판을 제공하는 단계;
- [0027] - 상기 금속판의 적어도 한 면에 코팅을 위해 라미네이트 층(3a)을 제공하는 단계로서, 상기 라미네이트 층(3

a)의 제1 ATR-FTIR 스펙트럼과 제2 ATR-FTIR 스펙트럼 사이의 유클리드 거리 행렬(D)의 값이 0.20 이상인, 단계;

[0028] - 상기 라미네이트 층(3a)을 상기 금속판(1)에 적층하여 적층 금속판(9)을 제조하는 단계;

[0029] - 상기 라미네이트 층(3a)을 용융시키기에 충분히 높은 온도로 상기 적층 금속판(9)을 후-가열하는 단계;

[0030] - 상기 후-가열된 적층 금속판(9)을 냉각하여, 바람직하게는 급속 냉각하여, 상기 라미네이트 층(3a)의 제1 ATR-FTIR 스펙트럼과 제2 ATR-FTIR 스펙트럼 사이의 유클리드 거리 행렬(D)의 값이 0.10 이하의 범위인 적층 금속판(9)을 제조하는 단계.

[0031] 바람직한 일 실시형태에서, 상기 금속판 상에 코팅하기 위한 상기 라미네이트 층은 하나 이상의 층으로 구성되고 다음에 의해 제공된다:

[0032] - 상기 하나 이상의 층을 형성하기 위해 하나 이상의 압출기에서 열가소성 고분자 과립을 용융시키는 단계;

[0033] - 상기 용융된 고분자를 평평한 (공)압출 다이 및/또는 2개 이상의 캘린더링 롤(calendering)을 통해 통과시킴으로써 2개 이상의 층으로 이루어진 열가소성 고분자 필름을 형성하는 단계;

[0034] 에 의해 제공되고,

[0035] 선택사항으로 하기 단계가 이어진다:

[0036] - 고체 열가소성 고분자 필름을 형성하기 위해 상기 열가소성 고분자 필름을 냉각시키는 단계;

[0037] - 선택사항으로 상기 열가소성 고분자 필름의 에지를 트리밍하는 단계;

[0038] - 연신 장치에서 길이 방향으로만 연신력을 가하여 상기 고체 고분자 필름을 연신함으로써 상기 고체 열가소성 고분자 필름의 두께를 감소시키는 단계;

[0039] - 선택사항으로 상기 연신된 열가소성 고분자 필름의 에지를 트리밍하는 단계.

[0040] 일 실시형태에서, 본 발명에 따른 방법은 연속 코팅 라인의 공정 매개변수를 조정하는 데 사용된다. 예를 들면 연속 코팅 라인의 후-가열 설정점(set-point)(T2) 및 라인 속도(v) 중 하나 이상은, 후-가열 및 냉각 후 라미네이트 층의 유클리드 거리 행렬(D)의 값이 0.10을 초과하는 경우 조정된다. D가 이 임계값을 초과하는 즉시, 배향 정도가 너무 커서 제품의 성능이 저하될 수 있으며, 이로 인해 재료가 거부되거나 더 저가 제품으로 분류 해제될 수 있다. 종래 기술과 비교하여 본 발명에 따른 방법의 속도는 불량품의 양이 상당히 감소될 수 있음을 보장한다.

[0041] 일 실시형태에서, 금속판은 강판이며, 바람직하게는 강은 코팅되지 않은 냉간 압연 강, 주석도금판, ECCS(일명 TFS), TCCT, 아연도금 강 또는 알루미늄 도금 강이고, 바람직하게는 상기 열가소성 고분자 필름은 단층 또는 다층 폴리에스터 또는 폴리에틸렌 고분자 필름이다.

[0042] 일 실시형태에서, 상기 하나 이상의 열가소성 고분자 필름은 이축 배향된 고분자 필름이다.

[0043] 일 실시형태에서, 상기 하나 이상의 열가소성 고분자 필름은 단축 배향된 고분자 필름이다.

[0044] 바람직한 실시형태에서, 상기 라미네이트 층은 연속 적층 공정에서 중단 없이 적층 금속판을 제조하기 위해 금속판 상에 적층된다.

[0045] 단축 또는 이축 배향된 폴리에스터계 필름의 적층에 의해 얻어진 적층 금속판의 고분자 코팅의 잔류 배향에 대한 라인 상의 모니터링 방법은 다음 단계를 포함한다:

[0046] a. 적층 금속판의 샘플을 얻는 단계;

[0047] b. 적층 금속판의 압연 방향이 분광계 적외선 광원으로부터 ATR 결정으로의 적외선 입사면에 평행하도록 ATR-FTIR 분광계의 ATR 검출기 상에 상기 샘플을 배치하는 단계;

[0048] c. 적어도 주파수 범위 1160 ~ 1520 cm^{-1} 에 대해 반사율 프로파일을 기록하는 단계;

[0049] d. 푸리에 변환을 사용하여, 상기 주파수 범위에서 상기 샘플의 제1 ATR-FTIR 스펙트럼을 생성하는 단계;

[0050] e. 70° 와 110° 사이에서 선택된 각도(α)에 걸쳐 샘플 표면 법선에 수직인 평면에서 상기 적층 금속판의 샘플

을 회전시키고 c 및 d 단계를 반복하여 제2 ATR-FTIR 스펙트럼을 생성하는 단계;

- [0051] f. 제1 및 제2 스펙트럼 사이의 유클리드 거리 행렬(D)로 표현된 스펙트럼 거리를 계산함으로써 적어도 1160 ~ 1520 cm^{-1} 주파수 범위에서 상기 두 스펙트럼 사이의 상관관계를 수학적으로 비교하는 단계.
- [0052] D 값이 0인 것은 제1 및 제2 스펙트럼이 관찰된 범위 영역에서 일치하는 것과 두 방향에서 고분자 코팅의 배향에 차이가 없음을 의미한다. $D > 0$ 의 값은 라미네이트 층에 잔류 배향이 있음을 나타낸다. 최대 0.10의 허용 가능한 D 수준은 참조 샘플을 기반으로 결정된다. D 값이 0.20이면 두 스펙트럼 사이에 상당한 차이가 있는 것이며, 이는 라미네이트 층의 고분자 사슬의 배향이 두 방향에서 다르다는 것을 의미한다.
- [0053] 감쇠 전반사 적외선 분광계(ATR-FTIR)에서 굴절률이 낮은 재료(샘플)는 게르마늄 또는 다이아몬드 결정과 같은 굴절률이 높은 재료와 접촉한다. 고굴절률 재료를 통해 조사된 증적외선은 두 재료 사이의 계면에서 전반사된다. 반사된 IR 광은 그 다음 IR 검출기에 의해 수집되고 푸리에 변환에 의해 수학적으로 처리되어 ATR-FTIR 스펙트럼을 제공한다. ATR-FTIR 스펙트럼은 특정 화학 조성에 직접 할당될 수 있는(예를 들어, FTIR 라이브러리 데이터베이스를 사용하여) 재현 가능한 밴드와 강력한 특성을 포함하고 있어 재료 표면층(일반적으로 1~2 μm)의 화학 조성에 대한 정보를 제공한다. IR 광은 샘플에 들어가기 전에 적어도 부분적으로 편광된다(추가 편광자를 사용하거나 단순히 더 높은 굴절률 재료를 통과한 후). IR 광의 편광 때문에, 고분자의 분자 쌍극자와의 상호작용은 고분자 분자의 배향에 따라 달라진다. 라미네이트 층에 잔류 배향이 있는 경우, 스펙트럼은 ATR 결정과 샘플 사이의 각도에 따라 달라진다. 샘플에 잔류 배향이 없을 때, ATR-FTIR 스펙트럼은 ATR 결정과 샘플 사이의 각도와 무관하게 나타난다.
- [0054] 선행 기술에서 잔류 배향을 측정하는 데 있어 몇 가지 제약은 부분적으로 편광된 적외선으로 적층 금속판을 조사한 후 감쇠 전반사 푸리에 변환 적외선 분광계(ATR-FTIR)의 경우에서와 같이 반사된 적외선을 수집 및 분석함으로써 극복된다. 이 방법은 배향 표시자로서 사용되는 구성 요소들 중 하나의 ATR-FTIR 스펙트럼에서 이색성 IR 밴드를 이용한다. 이색성 IR 밴드의 밴드 강도는 입사 편광된 적외선에 대한 고분자 사슬의 배향에 크게 의존한다. 예를 들어, IR 검출기에 대한 적층 금속판의 두 방향에서의 이색성 IR 밴드의 강도를 비교함으로써, 배향 정도를 추정할 수 있다. 등방성 라미네이트 층의 경우 이색성 IR 밴드의 밴드 강도는 IR 검출기에 대한 적층 금속판 샘플의 모든 위치에서 동일할 것이다. 일반적으로, 이색성 IR 밴드의 강도는 샘플 표면 결함 등을 보상하기 위해 일부 비-이색성 IR 밴드의 강도로 정규화된다. 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET) 및 그 혼합물을 함유하는 고분자 코팅제의 경우, 배향 정도는 일반적으로 PET의 CH_2 부분의 trans- (1340 cm^{-1} , JP2003127307) 또는 gauche- (1043 cm^{-1} , JP2002160721) 형태에 할당된 이색성 피크의 강도에 따라 추정되며 이것들은 그 다음에 1410 cm^{-1} 에서 비-이색성 IR 밴드로 정규화된다(PET 벤젠 링의 면내 굽힘 진동). 이 접근 방식의 한계는, 폴리에스터 혼합물 전체가 아니라 단지 한 구성요소(배향 표시자), 이 경우에는 PET의 거동을 기초로 반-결정질 고분자 혼합물의 전체 표면 배향을 추정한다는 것이다. 또한, 이 방법은 잘 분해된 이색성 IR 밴드의 존재에 크게 좌우되는데 이는 많은 경우 IR 밴드가 여러 개별 밴드의 중첩이기 때문에 항상 그런 것은 아니다. 따라서, 각 새로운 폴리에스터 혼합물의 분석은, PET를 기반으로 하지 않거나 PET를 거의 포함하지 않는 경우, 완전히 다른 이색성 IR 밴드가 필요할 수 있다. 이색성 IR 밴드 강도의 간단한 분석은 또한 ATR-FTIR 분광계와 관련하여 다르게 배치된 샘플들에 대한 이색성 IR 밴드의 모양 또는 스펙트럼 위치의 변화를 무시한다.
- [0055] 이러한 문제는 ATR-FTIR 경우에서와 같이 부분적으로 반사된 편광된 적외선을 조사하고 수집함으로써 본 발명에 따른 방법에 의해 극복된다.
- [0056] 본 발명자들은 금속판에 적층된 반-결정질 혼합물의 배향이 샘플의 법선에 대해 설정된 각도에 걸쳐 회전된 적층 금속판 샘플의 다른 두 방향에서 측정된 $1160\sim 1520 \text{ cm}^{-1}$ 범위를 포함하는(반드시 이에 국한되지 않음) 특정 주파수 범위에서 두 ATR-FTIR 스펙트럼을 비교함으로써 결정될 수 있다는 것을 확인했다.
- [0057] 바람직한 주파수 범위는 $1160\sim 1520 \text{ cm}^{-1}$ 이다. 샘플의 두 방향 사이의 회전 각도(α)는 바람직하게는 약 90도이다. 두 ATR-FTIR 스펙트럼을 측정하여 잔류 배향을 추정하는 이러한 방법의 장점은, 광범위한 PET 및/또는 PBT 기반 폴리에스터 혼합물, 코폴리에스터 및 혼합물에 대해 수행될 수 있다는 것이다. 이 접근 방식은 복굴절 측정과 유사한 정보를 제공하지만, 고분자 결정립의 크기에 관계없이 적층 금속판에서도 측정을 수행할 수 있다는 이점이 있다. 또한, 이 접근 방식은 다르게 위치된 고분자 코팅된 샘플에 대한 IR 밴드의 강도의 변화뿐만 아니라 다양한 IR 밴드의 모양 또는 스펙트럼 위치에 대한 샘플의 위치의 영향(이동)을 고려한다.

- [0058] 본 발명에 따른 적층 금속판은 금속판의 일면 또는 양면에 라미네이트 층이 제공될 수 있다. 후자의 경우 라미네이트 층(도 1의 3a, 3b)은 조성, 두께 또는 구성(build-up) 측면에서 동일하거나 다를 수 있다.
- [0059] 일 실시형태에서, 본 발명에 따른 적층 금속판은 라미네이트 층의 2개의 ATR-FTIR 스펙트럼 사이의 유클리드 거리 행렬(D)의 값이 0.00 내지 0.07 범위이다. D 값이 작을수록 두 스펙트럼 사이의 차이가 작아지고, 따라서 라미네이트 층의 배향 정도가 작아진다. 바람직한 실시형태에서, 라미네이트 층의 2개의 ATR-FTIR 스펙트럼 사이의 유클리드 거리 행렬(D)의 값은 0.00 내지 0.05의 범위이고, 더욱 바람직하게는 D는 최대 0.03이다.
- [0060] 본 발명에 따른 라미네이트 층은 50% 이상의 폴리에스터를 포함하는 열가소성 단층/다층 반-결정질 배향 필름이다. 바람직하게는 상기 라미네이트 층은 반-결정질 폴리에스터 또는 폴리에스터의 혼합물, 특히 PET, PETg, IPA-PET, CHDM-PET 및 PBT에 기초한 것들(임의의 비율로)을 포함한다. 상기 라미네이트 층의 폴리에스터의 총량은 60% 이상인 것이 바람직하다. 바람직하게는 그 양은 적어도 70%, 보다 바람직하게는 적어도 80%, 더욱더 바람직하게는 적어도 90% 또는 심지어 적어도 95%이다.
- [0061] 상기 금속판은 냉간 압연 강판, 흑판, 주석도금판, ECCS, TCCT®, 아연도금 강판 또는 알루미늄 또는 알루미늄 합금과 같은 금속판들 그룹에서 선택된다. 상기 금속판은 바람직하게는 코일 형태로 공급된다. 상기 적층 금속판은 또한 코일 형태로 공급되는 것이 바람직하지만, 금속판 또는 블랭크 형태로 고객에게 공급될 수도 있다.
- [0062] 일 실시형태에서, 상기 라미네이트 층은 적어도 용기 또는 캔과 같은 포장재의 내부가 되는 금속판의 면에 적용되고, 상기 라미네이트 층의 폴리에스터는 에틸렌 테레프탈레이트 단위를 70 몰% 이상 함유한다. 바람직하게는 상기 라미네이트 층은 에틸렌 테레프탈레이트 단위를 적어도 80 또는 심지어 85 몰% 함유한다.
- [0063] 일 실시형태에서, 상기 라미네이트 층은 적어도 용기 또는 캔과 같은 포장재의 내부가 되는 금속판의 면에 적용되고, 상기 라미네이트 층의 폴리에스터는 적어도 85 몰%의 부틸렌 테레프탈레이트 단위를 함유한다.
- [0064] 일 실시형태에서, 상기 라미네이트 층은 적어도 용기 또는 캔과 같은 포장재의 내부가 되는 금속판의 면에 적용되고, 상기 라미네이트 층의 폴리에스터는 PET와 PBT의 혼합물을 함유하며, 바람직하게는 PET 대 PBT의 비율은 60:40 이상이다. 바람직하게는 이 비율은 70:30이다.
- [0065] 일 실시형태에서, 상기 라미네이트 층은 적어도 용기 또는 캔과 같은 포장재의 내부가 되는 금속판의 면에 적용되고, 상기 라미네이트 층의 폴리에스터는 적어도 85 몰%의 에틸렌 테레프탈레이트 단위를 함유하는 폴리에스터와 적어도 85 몰%의 부틸렌 테레프탈레이트 단위를 함유하는 폴리에스터의 혼합물을 적어도 85 몰% 함유한다.
- [0066] 본 발명의 제2 측면에 따르면, 본 발명에 따른 포장용 적층 금속판이 청구항 15에서 제공된다.

도면의 간단한 설명

- [0067] 다음의 비 제한적인 도면을 참조하여 본 발명을 설명할 것이다.
- 도 1은 산업용 연속 코팅 라인의 개략도이다.
- 도 2는 두 스펙트럼 사이의 거리에 대한 개략도를 도시한다.
- 도 3은 CS1 (최상부 면)에 대한 불량 샘플의 스펙트럼을 도시한다.
- 도 4는 TS1 (최상부 면)에 대한 양호한 샘플의 스펙트럼을 도시한다.
- 도 5는 CS2 (최상부 면)에 대한 불량 샘플의 스펙트럼을 도시한다.
- 도 6은 TS2 (최상부 면)에 대한 양호한 샘플의 스펙트럼을 도시한다.
- 도 7은 CS2 (바닥 면)에 대한 불량 샘플의 스펙트럼을 도시한다.
- 도 8은 TS2 (바닥 면)에 대한 양호한 샘플의 스펙트럼을 도시한다.
- 도 9는 적층 전 기계 방향 배향된 필름 PET5의 스펙트럼을 도시한다.
- 도 10은 TS3 (최상부 면)에 대한 양호한 샘플의 스펙트럼을 도시한다.
- 도 11은 적층 금속판의 구성을 도시한다.
- 도 12는 본 발명에 따른 방법의 도식적 설명이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0068] 본 발명을 예시하기 위해 적층 금속판을 제조하였다. 모든 경우에 금속판의 양면에 열가소성 고분자 라미네이트 층이 제공된다. 금속판은 흔히 전해 크롬 도금 강("ECCS: Electrolytically Chromium Coated Steel")이라고 하는 저탄소 냉간 압연 포장용 강이며, 이것은 양면이 금속 크롬 및 크롬 산화물 층으로 전해 코팅되고 여기서 각 면의 총 크롬 양은 약 90 mg/m^2 이다.

[0069] 표 1의 폴리에스터 필름을 사용하여 비교 및 시험 샘플을 제조하였다.

표 1

표1: 라미네이트 층들

코드	t (μm)	배향 인장비	접착층	주요 층	최상층
PET 1	20 (1/3/1)	MDO 1:4	70% PETg 30% IPA-PET	100% IPA-PET	100% IPA-PET
PET 2	20	이축 1:4	Hostaphan® RHSL20으로 시판되는 고결정성 PET 필름 (Mitsubishi Polyester Film GmbH)		
PET 3	15 (1/3/1)	MDO 1:4	25% PBT 75% IPA-PET	25% PBT 75% IPA-PET	25% PBT 75% IPA-PET
PET 4	18 (1/3/1)	MDO 1:4	100% IPA-PET	67% IPA-PET 33% TiO ₂ MB	100% IPA-PET
PET 5	15 (1/8/1)	MDO 1:3	100% PBT	100% PBT	100% PBT
PET 6	15	이축 1:4	Hostaphan® RHSL15로 시판되는 고결정성 PET 필름 (Mitsubishi Polyester Film GmbH)		

PETg=Eastman Eastar 6763, IPA-PET=Indorama Ramapet N180, TiO₂ MB = Sukano TA 76-98 MB03), PBT=Sabic Innovative Plastics Valox 315).

[0070]

[0071] 필름 PET1 ~ PET6은 도 1에 개략적으로 도시된 열 접합 공정에 의해 ECCS 스트립에 적층되었다. 금속 스트립 (1)이 제1 가열 장치(2)를 통해 통과되고 여기서 금속 스트립의 온도는 적층에 적합한 예열 온도(T1)까지 상승된다. 필름 코일(3a, 3b)은 동시에 풀려서 상기 예열된 금속 스트립과 함께 한 쌍의 적층 롤러(4a, 4b)를 통해 통과된다. 적층된 제품(5)은 제2 가열 장치(6)를 통해 통과되고 여기서 적층된 스트립의 온도가 후-가열 온도(T2)로 상승된다. 2차 가열 장치 후, 상기 적층된 제품을 담금질 장치(7)를 통해 통과시켜 실온에 도달하도록 생각한다. 제1 가열 장치에서 금속 스트립을 예열하는 방법은 특별히 제한되지 않으며, 가열된 롤 위로 스트립을 통과시키는 것, 전도성 가열, 유도 가열, 복사 가열 등을 포함할 수 있다. 상기 적층된 제품을 제2 가열 장치에서 후-가열하는 방법은 바람직하게는 고온 가스 환경에서의 가열 또는 유도 가열과 같은 비접촉 방식이다. 담금질 장치에서 즉시 냉각하는 방법은 특별히 제한되지 않으며 냉풍을 가하거나 냉수욕을 통과하는 등을 포함할 수 있다. 그 다음 상기 적층된 제품을 건조 롤러(8a, 8b)를 통과시킨 후, 샘플에 대한 ATR-FTIR 프로파일 획득하기 위해 샘플을 수집한다.

[0072] 표 2는 광범위한 폴리에스터 필름 조성물에 대한 잔류 배향의 측정을 위한 기술된 ATR-FTIR 방법론의 적용 가능성을 입증하기 위해 제조된 비교 샘플("CS") 및 시험 샘플("TS")을 나열한다. 표 2는 또한 이러한 샘플들을 얻는 데 사용된 해당 공정 조건을 열거한다. TS3 샘플의 경우, 후-가열 온도가 낮거나 없는 해당 비교 샘플이 공정 중 박리로 인해 제조할 수 없었고, TS3 데이터를 적층 전 PET5 필름에 대해 얻은 데이터와 비교했다.

표 2

표2: 비교 샘플 및 발명 샘플의 생산에 사용된 공정 조건들

샘플	필름 유형 (최상부)	필름 유형 (바닥)	라인 속도 (m/분)	T1 (°C)	T2 (°C)
TS1	PET1	PET2	50	200	260
CS1	PET1	PET2	50	200	200
TS2	PET3	PET4	80	220	270
CS2	PET3	PET4	80	220	후-가열 없음
TS3	PET5	PET6	35	225	275

[0073]

[0074]

샘플을 생성한 후 ATR-FTIR 스펙트럼을 기록하고, MDO 필름(PET1, PET3, PET4, PET5)이 포함된 측면들에 대해 스펙트럼 거리(D)를 도출했다. 얻어진 스펙트럼 거리(D)에 기초하여, 금속-라미네이트 재료를 하기에 설명하는 바와 같이 양품 또는 불량품으로 분류하였다. ATR-FTIR에 의해 고분자-코팅된 금속 스트립에 대해 얻은 분류 결과를 제품 성능시험 결과(고분자-코팅된 금속 스트립 샘플들에 대한)와 PET5 필름 또는 독립형 라미네이트 필름(염산으로 금속 제거 후)에 대한 DSC 및 인장 강도 측정 결과와 비교했다.

[0075]

적층 금속판의 샘플을 7.5 x 7.5 cm 패널로 절단했다. 45°의 미리 결정된 고정 입사각을 갖는 다이아몬드 결정이 장착된 Bruker Tensor II ATR-FTIR 분광계를 사용하여 ATR-FTIR 스펙트럼을 기록했다. 0.4 cm⁻¹ 해상도로 1160 ~ 1520 cm⁻¹에서 16회 스캔을 사용하여 ATR-FTIR 신호를 기록했다. 실제 ATR-FTIR 스펙트럼을 기록하기 전에 배경 신호를 기록했다. PET5 필름의 데이터와 비교된 TS3 샘플의 경우(해당하는 후-가열이 잘되지 않은 필름이 생산되지 않았기 때문에), 42°의 미리 결정된 고정 입사각을 갖는 ZnSe 결정이 장착된 Thermo Scientific Nicolet 650 iS10 ATR-FTIR 분광계를 사용하여 ATR-FTIR 스펙트럼을 기록했다. 이 경우 역시 0.4 cm⁻¹ 해상도로 8개의 스캔이 수집되었다.

[0076]

각 샘플에 대해, 두 개의 스펙트럼을 기록했다: 스펙트럼 1은 분광계 적외선 광원에서 ATR 결정으로의 적외선 입사 평면에 수직인 샘플 압연 방향(이것은 연속 코팅 라인의 기계 방향(MD)과 동일)에서 기록되었으며, 스펙트럼 2는 금속 라미네이트 샘플을 샘플의 평면에서 90° 회전시킨 후 기록되었다.

[0077]

스펙트럼 1과 스펙트럼 2의 수학적 비교는 1160 ~ 1520 cm⁻¹의 스펙트럼 범위에서 벡터 정규화 후(표면 결함으로 인한 강도 상의 차이를 보상하기 위해) 스펙트럼 거리(D)를 계산하여 이루어졌다. 계산된 스펙트럼 거리(D)는 두 스펙트럼 사이의 유클리드 거리 행렬이다. 계산된 유클리드 거리 행렬(D)의 값은 0(스펙트럼의 완전 일치)에서 2(스펙트럼의 완전 불일치)까지의 범위에 속할 수 있다. 임계값으로서, 알려진 좋은 샘플과 나쁜 샘플의 결과를 비교하여 D = 0.10이 식별되었다.

[0078]

D를 계산하기 위해 다음 공식이 사용되었다:

$$D = \sqrt{\left(\sum_k (a(k) - b(k))^2 \right)}$$

[0079]

[0080]

여기서 a(k) 및 b(k)는 a 및 b 스펙트럼의 좌표 값이다. 합계는 선택된 모든 k 데이터 포인트를 통합한다. 도 2는 두 곡선의 개략적인 예를 보여준다. 스펙트럼 거리(D)는 두 사인 곡선 사이의 회색 영역에 비례한다.

[0081]

스펙트럼 거리(D)를 결정하기 전에 데이터를 사전 처리해야 한다. 그렇게 함으로써 D의 값은 0(동일한 스펙트럼)과 2(스펙트럼 간의 최대 불일치) 사이에 있다. 이 사전 처리는 먼저 스펙트럼의 평균 y 값을 계산하고 선택한 스펙트럼 범위 내의 데이터 포인트만 사용하는 정규화 공정이다. 그런 다음 계산된 평균값을 스펙트럼에서 빼서 스펙트럼이 y = 0을 중심으로 중심에 놓이도록 한다. 그런 다음 모든 y 값의 제곱의 합을 계산하고 각 스펙트럼을 이 합의 제곱근으로 나눈다. 그 결과 스펙트럼의 벡터 놈(vector norm)은 1이다.

$$a_m = \frac{\sum_k a(k)}{N}$$

$$a'(k) = a(k) - a_m$$

$$a''(k) = \frac{a'(k)}{\sqrt{\sum_k a'(k))^2}}$$

$$\sum_k a''(k))^2 = 1$$

[0082]

[0083]

정규화된 스펙트럼이 n 차원 공간에 표시되고 n 이 선택된 데이터 포인트의 수인 경우, 모든 스펙트럼은 단위 구 (반경이 1인 좌표 원점 주위의 n 차원 구) 상에 있다. 두 스펙트럼 사이의 최대 거리는 단위 구의 직경이다. 즉 $D = 2$. 두 스펙트럼의 모든 점들이 단위 구 상에서 겹치는 경우의 최소 거리는, 즉 $D = 0$ 이다.

[0084]

고분자 필름의 열적 특성(T_g , T_m , 배향-유도된 벌크 결정화도)은 DSC에 의해 결정되었다. 스펙트럼은 10℃/분 가열 속도로 작동되는 Mettler Toledo DSC821e 기기를 사용하여 기록되었다. DSC의 경우, 적층 금속판에서 얻은 독립형 필름을 분석하는 것이 필요했다. 독립형 고분자 필름은 금속 기재를 용해시키기 위해 물에 용해된 18% 염산에 라인으로부터의 금속 라미네이트 샘플을 배치하여 얻었다. 금속 기재를 용해시킨 후, 고분자 필름을 완전히 행구고 건조시켰다. 결정질 분율은 다른 곳에서 자세히 설명된 바와 같이 첫 번째 가열 실행 동안 기록된 재결정화 열 및 열 용융으로부터 결정되었다. 배향-유도된 결정화도 값은 다음 비율로부터 계산되었다:

$$X = \frac{|\Delta H_m| - |\Delta H_r|}{\Delta H_0} \times 100\%$$

[0085]

[0086]

여기서 ΔH_r 는 재결정 피크의 관찰된 면적이고 ΔH_m 은 용융 피크의 관찰된 면적이며, ΔH_0 는 115.0 J/g으로 가정한 100% 결정질 PET의 용해 엔탈피(J. Brandrup, E. H. Immergut, E. A. Gruike 등의, Polymer Handbook, Wiley Interscience, 4판(1999), 섹션 VI, 표 7 참조)이고 ΔH_0 는 결정질 PBT의 경우 결정질 PET의 경우와 동일한 것으로 가정된다. 적층 금속판의 충분히 재용융된 PET 및 PBT 무방향성 고분자는 10% 미만의 결정화도 값을 갖는다.

[0087]

금속 제거 후 고분자 필름의 기계적 특성은 920mm 스트로크 길이, 공압 작용 그림 및 500N 로드 셀(load cell)을 갖는 단일 칼럼(column) 본체를 가진 Shimadzu EZ LX 인장 시험기를 사용하여 결정되었다. 인장 시험은 ISO 527에 따라 수행되었다. 이 시험을 위해 독립형 고분자 필름에서 폭 15mm 및 길이 150mm 스트립을 절단했다. 필름의 기계 방향에서 인장 특성을 측정하기 위해 시험의 시작부터 끝까지(필름 파손) 50mm/분의 단일 시험 속도를 적용했다. 필름의 가로 방향에서 인장 특성을 측정하는 경우 시작부터 60mm 연신까지 50mm/분을 적용한 후 시험 속도가 파단 지점까지 500mm/분으로 증가하는 이중 속도 체계가 적용되었다. 기계 방향과 가로 방향에 대한 속도 체계의 이러한 차이는 가로 방향에서 파단 및 연신 시 인장 변형률이 기계 방향보다 훨씬 높을 수 있기 때문이다. 모든 시험은 각 고분자 필름에 대해 10번 수행되었으며 그 후 10%의 모듈러스(modulus)에서 최대 변화를 달성하기 위해 두드러진 값을 제외했다. 그런 다음 상기 모듈러스 값을 평균화했다. 샘플의 기계 및 가로 방향에서 모듈러스(MPa 단위)를 비교하여 배향을 평가했다.

[0088]

이 시험을 위해, 평평한 시트로부터 7.5 x 7.5cm의 패넬을 잘라냈다. 그런 다음 패넬을 밀폐된 용기에 12 g/l Maggi + 2 g/l 플라즈말을 포함하는 수용액에 넣은 다음 90분 동안 121℃에서 멸균했다(샘플 TS1, TS2, CS1, CS2의 경우). TS3의 경우, 샘플을 물에서 90분 동안 121℃에서 멸균했다. 샘플의 멸균 및 냉각 후, 패넬의 평평한 부분에 4x5 mm 교차 평행선(cross-hatch)을 적용한 다음 ISO 2409:1992, 제2판에 기술된 방법에 따라 접착 테이프를 적용했다. 그 후 0(좋음)에서 5(나쁨) 범위의 기터슈니트 척도(Gitterschnitt scale)를 사용하여 박리가 평가된다(표 3 참조). 모든 시험은 표 2의 각 금속-라미네이트 변형의 각 면에 대해 3중으로 수행되었다. 그런 다음 점수는 3개의 결과에 대해 평균을 내고 가장 가까운 정수로 반올림했다.

표 3

표3: 기터 슈니트 결과의 분류

점수	영향받은 면적	설명
0	0 %	절단부의 에지는 완전히 매끄럽다; 격자의 정사각형들 중 어느 것도 분리되지 않음
1	< 5%	절단부의 교차점에서 코팅의 작은 박편들이 분리됨
2	< 15%	코팅이 절단부의 에지 및/또는 교차점을 따라 벗겨짐
3	< 35%	코팅이 절단부의 에지를 따라 큰 리본으로 부분적으로 또는 전체적으로 벗겨지고, 및/또는 정사각형의 다른 부분에서 부분적으로 또는 전체적으로 코팅이 벗겨졌다.
4	< 65%	코팅이 절단부의 에지를 따라 큰 리본으로 벗겨지고 및/또는 일부 정사각형이 일부 또는 전체적으로 벗겨졌다.
5	-	등급 4로 분류할 수 없는 정도의 박리

[0089]

[0090]

시험 및 비교 샘플에 대한 모든 특성 데이터는 표 4에 요약되어 있다. 그 다음 독립 필름에 대한 특성 데이터와 금속-라미네이트 샘플에 대한 접착 및 열균 데이터는 해당 금속-라미네이트 또는 PET5의 ATR-FTIR 스펙트럼 1 및 스펙트럼 2를 비교하여 도출된 스펙트럼 거리 값(D)과 비교된다.

[0091]

표 4에서 볼 수 있는 바와 같이, 금속-라미네이트 TS1을 T2 = 260℃에서, TS2를 T2 = 270℃에서, 그리고 TS3을 T2 = 275℃에서 후-가열하면, 기계 방향에서의 단축 배향과 잔류 배향(적층 전에 PET1, PET3, PET4 및 PET5에 존재)이 제거된 완전히 무방향성 등방성 고분자 코팅이 얻어진다. PET 기반 코팅의 경우, DSC에서 유래된 낮은 결정화도 값(모든 경우 10% 미만)에서 입증되는 바와 같이, 코팅은 또한 완전히 비정질이다. 이러한 고분자 필름의 무방향 등방성 특성은 이들의 기계적 특성을 측정함으로써 입증된다. 특히, TS1 및 TS3의 최상부 면과 TS2의 양면에서 얻은 자유 고분자 필름은 기계 및 가로 방향에서 유사한 모듈러스 값을 보여준다. 접착 및 열균 시험(Gitterschnitt) 동안 PET1, PET3 및 PET4로 코팅된 면들의 성능은 우수하다(5% 미만의 횡 절단(cross-cut) 영역이 영향을 받음). 기터슈니트 시험 데이터는 DSC에 의해 확인된 완전 재용융 등방성 및 비정질 PET 코팅과 자유 코팅 필름의 기계적 특성과 일치한다. 따라서 샘플 TS1 내지 TS3은 양질의 샘플로 분류된다.

[0092]

대조적으로, 금속-라미네이트 CS1을 T2 = 200℃에서 후-가열하고 금속-라미네이트 CS2를 제조하는 경우 후-가열을 끄면, 기계 방향에서 단축 배향이 보존되는(적층 전에 PET1, PET3 및 PET4에 존재) 완전 재용융되지 않은 반-결정질 고분자 코팅이 얻어진다. CS3를 생성하기 위해 275℃ 미만의 후-가열 온도에서 PET5의 적층을 시도한 결과 가공 중에 PET5 라미네이트 층의 완전 박리가 일어났다. 완전 재용융되지 않은 비교 샘플의 높은 결정화도는 DSC에 의해 도출된 높은 결정화도 값(모든 경우에서 30% 초과)에 의해 입증된다. 이러한 고분자 코팅 필름 내 선호되는 배향의 존재는 이들의 기계적 특성을 측정함으로써 입증된다. 특히, 적층 전 CS1 및 CS2 또는 PET5 필름의 고분자 코팅에서 측정한 모듈러스 값은 기계 방향에서 가로 방향에 비해 2(CS1 및 CS2의 최상부 면), 2.6(CS2의 바닥 면) 및 1.4(PET5) 더 높다. 접착 및 열균 시험 동안 PET1, PET3 및 PET4로 코팅된 CS1(최상부 면) 및 CS2(최상부 및 바닥 면) 필름의 성능은 불량하며 5~15%(TS1 최상부 면) 및 65~100%(TS2) 횡 절단 영역이 영향을 받는다. 금속-라미네이트 샘플 CS1 및 CS2에 대한 기터슈니트 시험 데이터는 위에서 설명한 이러한 샘플들에 대한 폴리에스터 코팅의 결정화도 및 잔류 배향의 발달과 일치한다. 따라서 CS1 및 CS2 샘플은 불량 샘플로 분류된다.

[0093]

비교 샘플 TS1(최상부 면), TS2(최상부 및 바닥 면), CS1(최상부 면) 및 CS2(최상부 및 바닥 면)에 대해, DSC의 데이터와 자유 고분자 코팅 필름의 기계적 강도뿐만 아니라 금속-라미네이트의 접착 및 열균 데이터를 해당 스펙트럼 거리 값(D)과 비교했다. D 값은 금속-라미네이트 샘플 또는 적층 전 PET5에 대해 직접 기록된 1160 ~ 1520 cm⁻¹ 스펙트럼 영역에서 ATR-FTIR 스펙트럼 1 및 스펙트럼 2를 비교하여 유도되었다. 표 4에서 볼 수 있듯이, 완전 재용융된 등방성 비교 샘플들 TS1(최상부 면)(0.016), TS2(최상부 면)(0.046), TS2(바닥 면)(0.006) 및 TS3(최상부 면)(0.010)의 D 값은 0에 가깝고 ATR-FTIR 측정에 따라 잘 후-가열된 등방성 무방향성 코팅에 대응한다. 대조적으로, 기계 방향 배향된 PET5 필름(0.424), 완전 재용융되지 않은 시험 샘플 CS1(최상부 면)(0.482), CS2(최상부 면)(0.480) 및 CS2(바닥 면)(0.482)의 D 값은 0보다 훨씬 크고, DSC 및 해당 샘플들에 대한 기계적 특성 연구 데이터와 일치하는 한 방향으로 선호하는 배향을 갖는 배향된 코팅에 대응한다. 임계값으로서 D에 대한 임계값 0.10은 불량 샘플과 양호한 품질 샘플을 구별하는 데 사용될 수 있다.

[0094]

라미네이트 층들은 도 1에 개략적으로 도시된 공정에 의해 금속 스트립에 적층된다. 금속 스트립(1)은 제1 가열 장치(2)를 통과하고 여기서 금속 스트립의 온도는 적층에 적합한 예열 온도(T1)로 상승된다. 본 실시형태에서

T1은 순수 PET 필름의 적층을 위해 200℃로 선택되고, 25% PBT를 함유하는 필름의 적층을 위해 220℃로 선택되고, 순수한 PBT를 기반으로 하는 필름의 적층을 위해 225℃로 선택되었다. 필름 PET1, PET3 또는 PET5(3a) 및 PET2, PET4 또는 PET6(3b)의 코일이 동시에 폴리고, 상기 예열된 금속 스트립과 함께, 한 쌍의 적층 롤러(4a, 4b)를 통해 통과한다. 적층 금속판(5)은 제2 가열 장치(6)를 통과하며 여기서 적층 금속판의 온도는 후-가열 설정점(T2)까지 상승한다. 제2 가열 장치 이후, 적층 금속판은 담금질 장치(7)를 통과하여 실온에 도달하도록 즉시 냉각된다. 제1 가열 장치에서 금속 스트립을 예열하는 방법은 특별히 제한되지 않으며, 가열된 롤 위로 스트립을 통과시키거나, 전도성 가열, 유도 가열, 복사 가열 등을 포함할 수 있다. 제2 가열 장치에서 상기 적층 금속판을 후-가열하는 방법은 바람직하게는 고온 가스 환경에서의 가열 또는 유도 가열과 같은 비접촉 방식이다. 담금질 장치에서 즉시 냉각하는 상기 방법은 특별히 제한되지 않으며, 냉풍을 가하거나 냉수욕을 통해 통과시키는 방법 등을 포함할 수 있다.

[0095] 스펙트럼 거리(D)는 두 곡선 사이의 면적에 비례한다. 도 2에는 두 가지 모델 사인 곡선이 표시되어 있다. 이 스펙트럼 거리는 상기 두 사인 곡선 사이의 회색 영역에 비례한다.

[0096] 도 11은 적층 금속판의 개략적인 구성을 보여준다. 상부 도면은 하나의 라미네이트 층(3a)이 제공된 금속판(1)을 갖는 적층된 금속판(9)의 가장 단순한 형태를 도시한다. 하부 도면은 금속판(1)의 상부에 다층 라미네이트 층(3a)이 제공된, 본 발명에 따른 더 복잡한 실시형태를 도시하며, 여기서 다층(이 실시형태에서)은 3개의 개별 층(3a', 3a'' 및 3a''')을 포함하며, 각각은 예를 들어 최상부 층, 벌크 층 및 접착층으로 역할을 하고, 각각은 잠재적으로 개별 층에 부여된 요구 사항에 맞춰진 상이한 조성을 가질 수 있으며, 금속판의 바닥에는 제2 라미네이트 층이 제공되고, 이것은, 조성, 구성 또는 두께 측면에서, 대칭으로 적층된 금속판의 경우 최상부의 라미네이트 층과 동일하거나, 비대칭으로 적층된 금속판의 경우 상이할 수 있다.

[0097] 도 12는 적층 금속판에서 취한 샘플 준비와 ATR-FTIR 분광계에서 후속 측정에 대한 도식적 설명을 보여준다. 제 1 스펙트럼은, 압연 방향(RD)과 동일한 기계 방향(MD)과 평행한 입사 IR-빔의 방향에서 측정되고, 제2 스펙트럼은 기계 방향에 거의 수직인(회전 각도 α) 입사 IR-빔의 방향에서 측정된다. 유클리드 거리 행렬(D)은 이들 두 스펙트럼 사이에서 결정되며, 후-가열 및 냉각 후 본 발명에 따른 D 값은 최대 0.10이다.

표 4

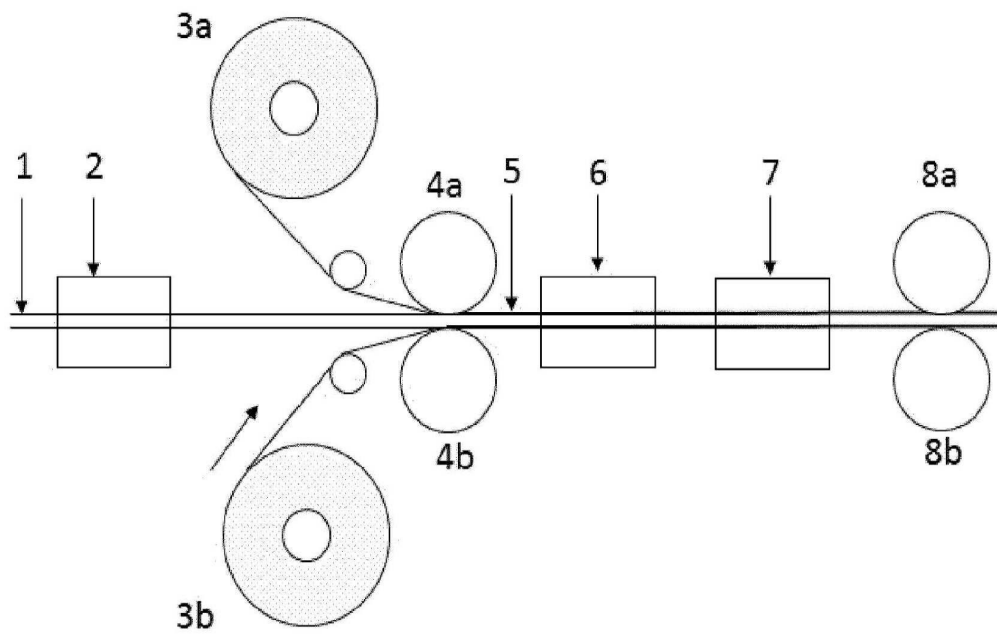
표4: 비교(CS) 및 발명(TS) 적층 금속판 샘플의 특성 데이터

샘플 →	TS1	CS1	TS2		CS2		TS3	PET5 (적층 전)
면 →	최상부	최상부	최상부	바닥	최상부	바닥	최상부	
필름 →	PET1	PET1	PET3	PET4	PET3	PET4	PET5	
T1 (°C)	200	200	220		220		225	데이터 없음
T2 (°C)	260	200	270		후가열 없음		275	데이터 없음
X (%)	5.4	36.2	8	2.6	32.6	37.1	37	38
모듈러스 MD (Mpa)	2830	8188	2823	3101	8392	9875	2756	3912
모듈러스 TD (Mpa)	3006	4097	2814	3012	3745	3787	2391	2680
기터슈니트(부용 플라즈마)	1 0 1	1 2 2	0 0 0	0 0 0	4 4 4	5 5 5	0 0 1	데이터 없음
D	0.016	0.482	0.046	0.006	0.480	0.482	0.010	0.416
샘플 품질	양호	불량	양호		불량		양호	불량

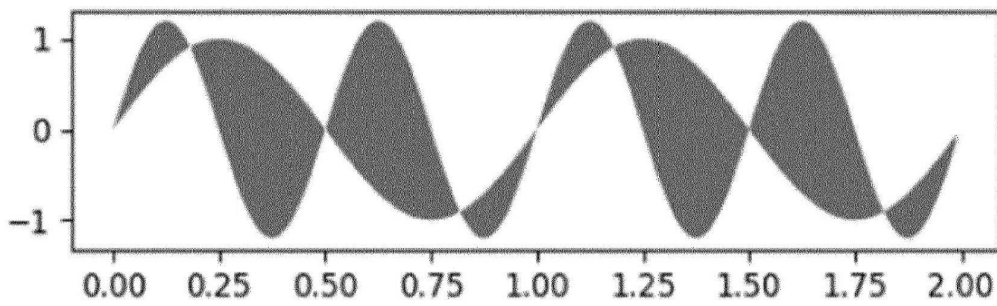
[0098]

도면

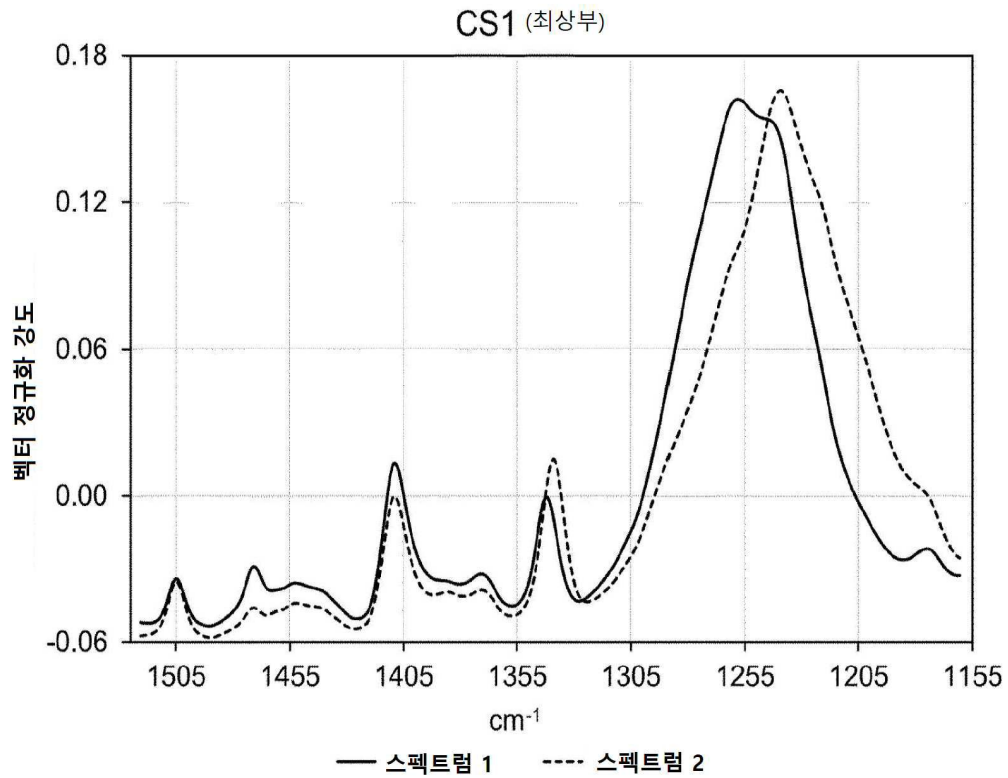
도면1



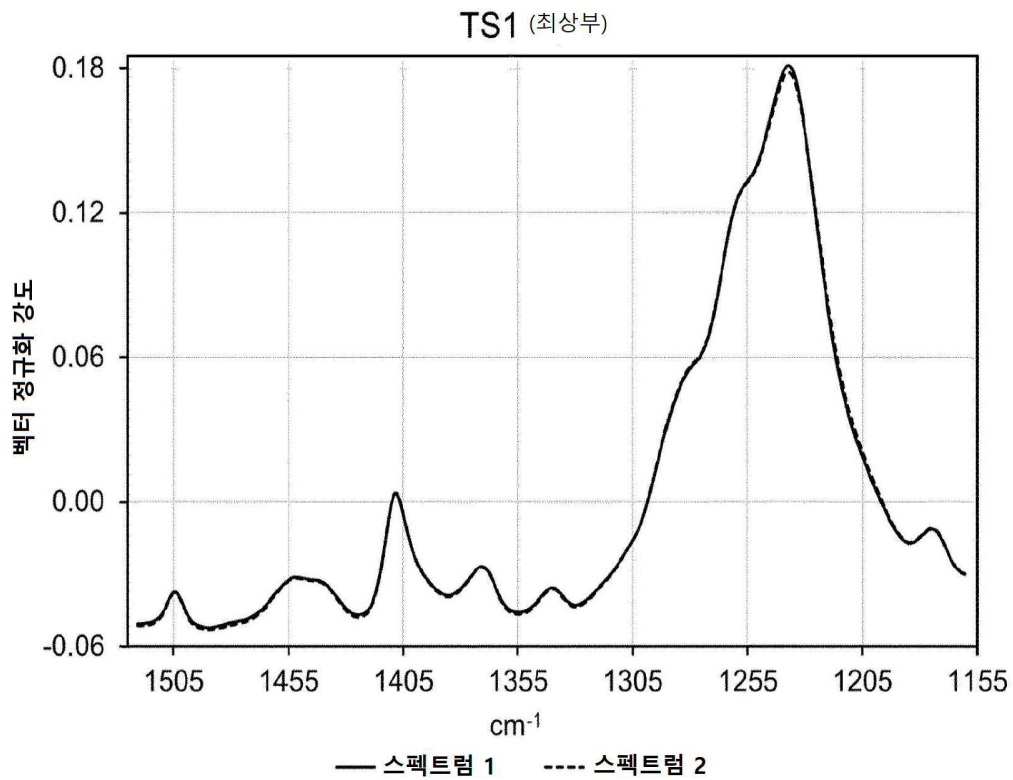
도면2



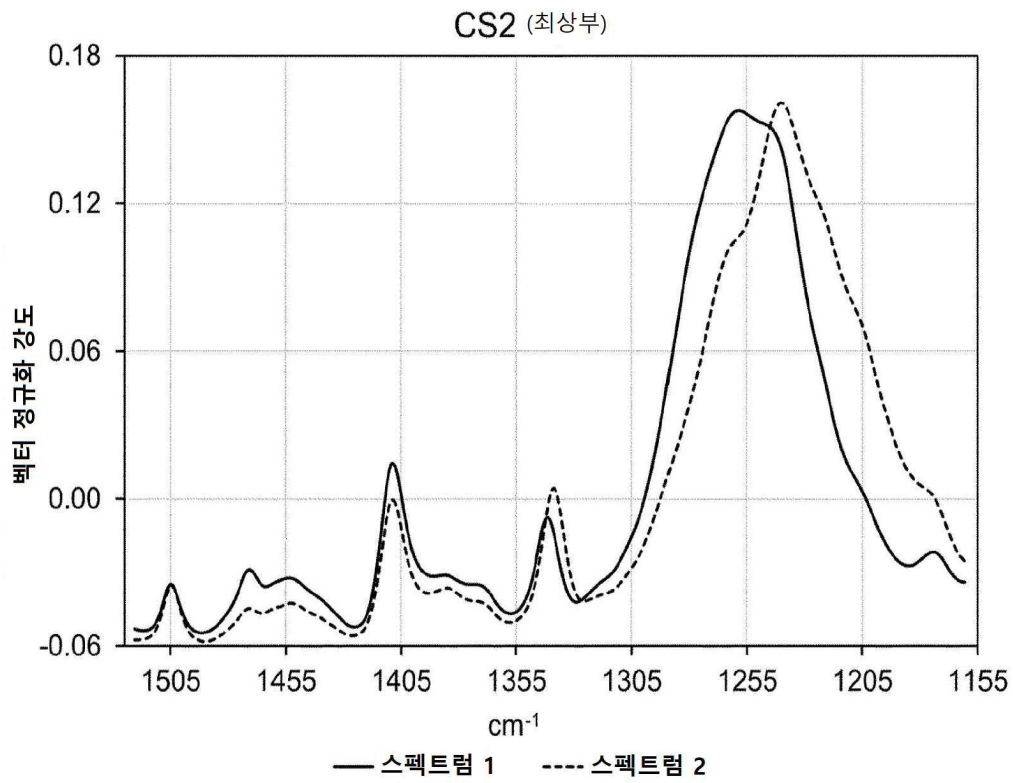
도면3



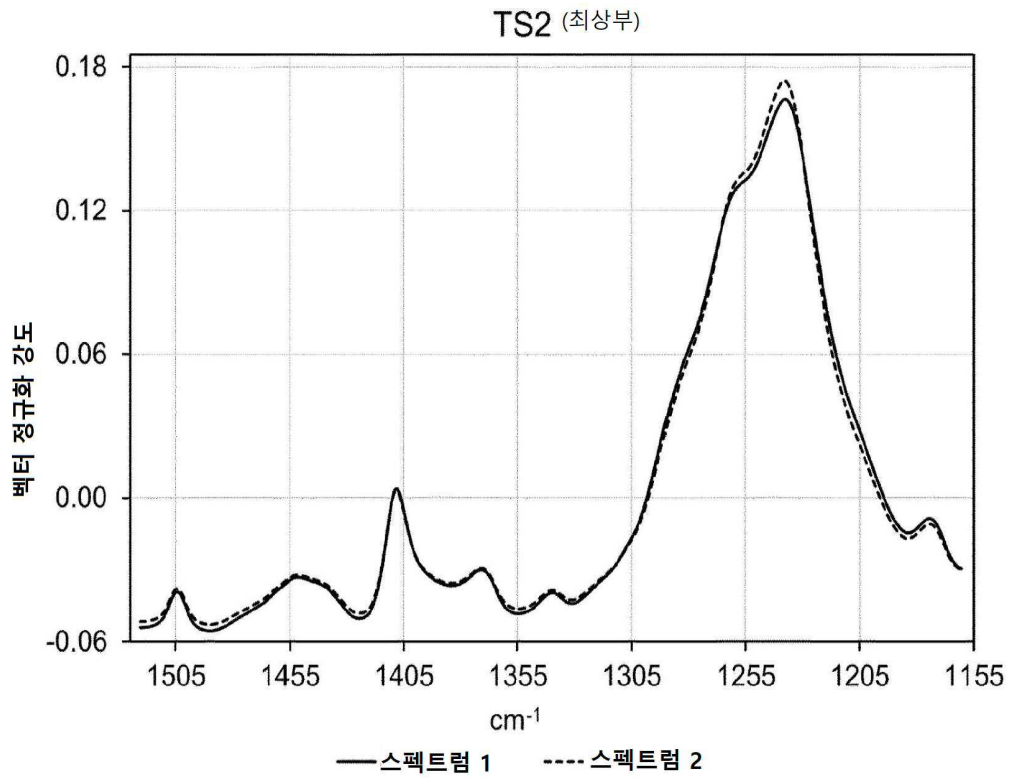
도면4



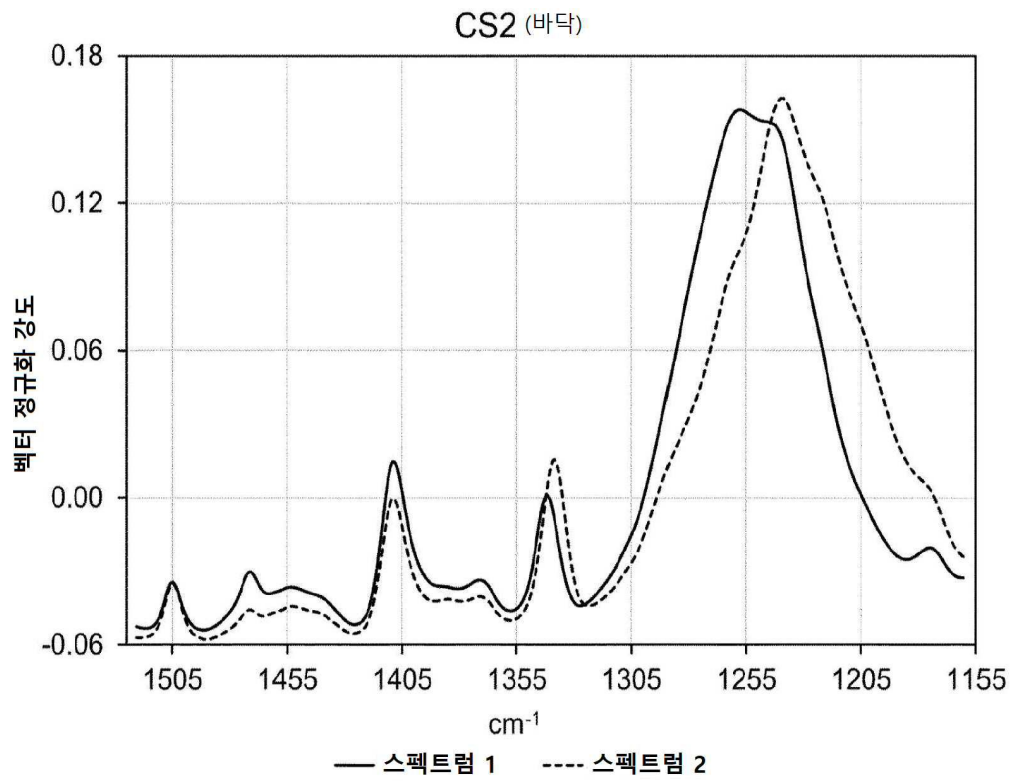
도면5



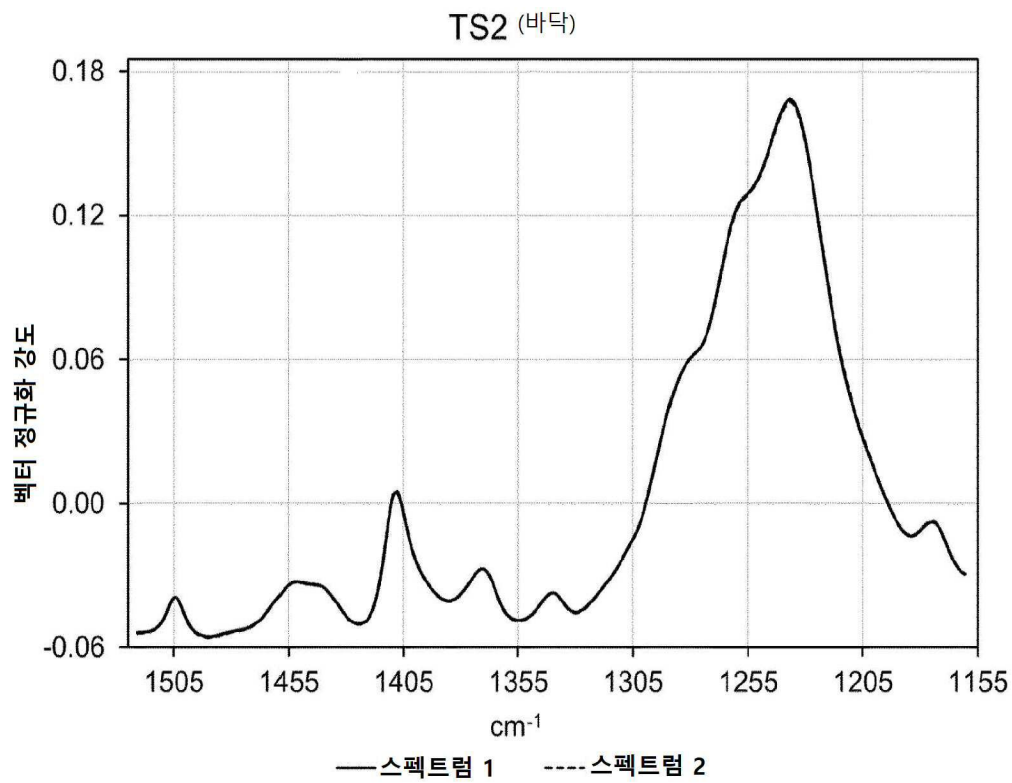
도면6



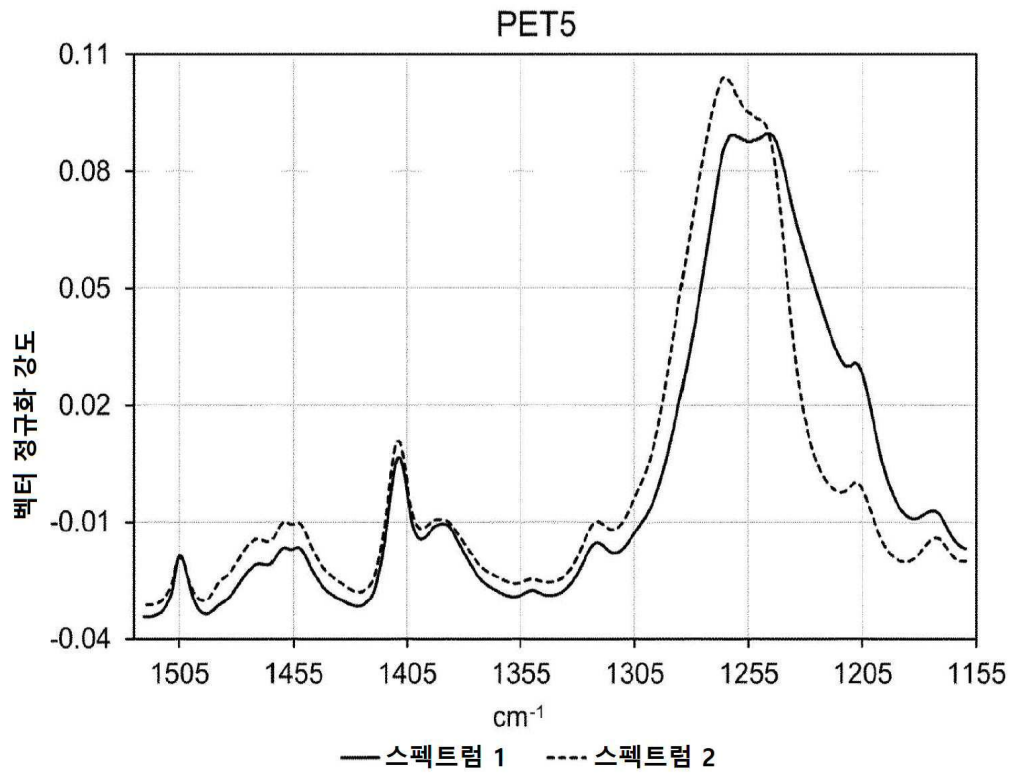
도면7



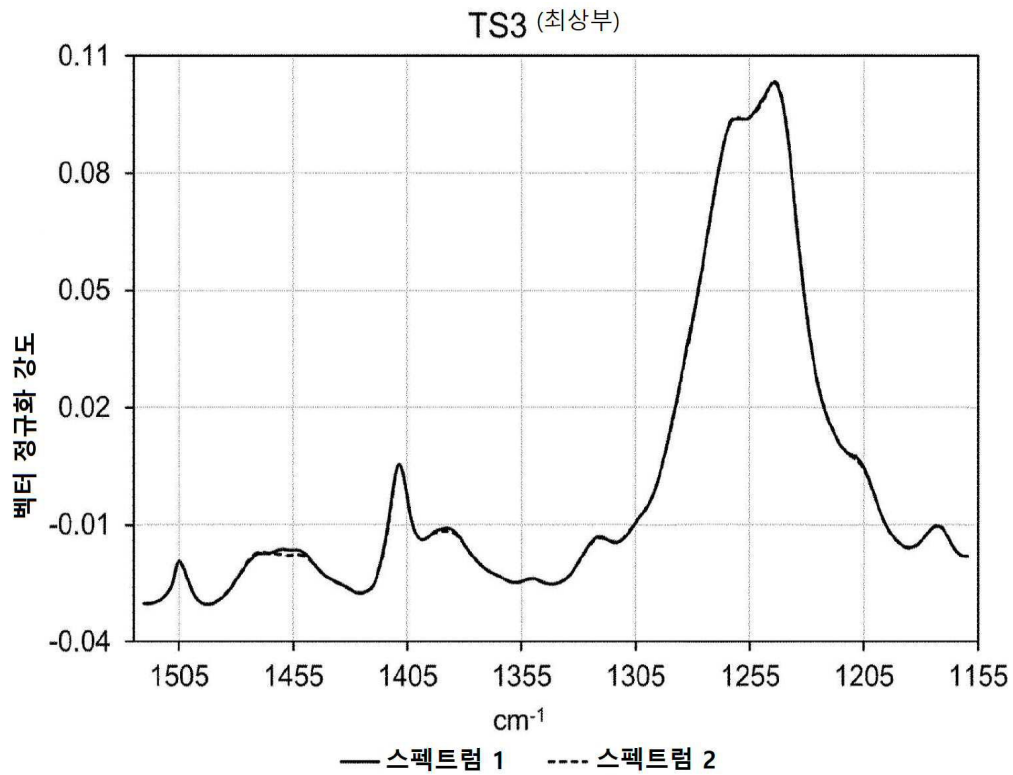
도면8



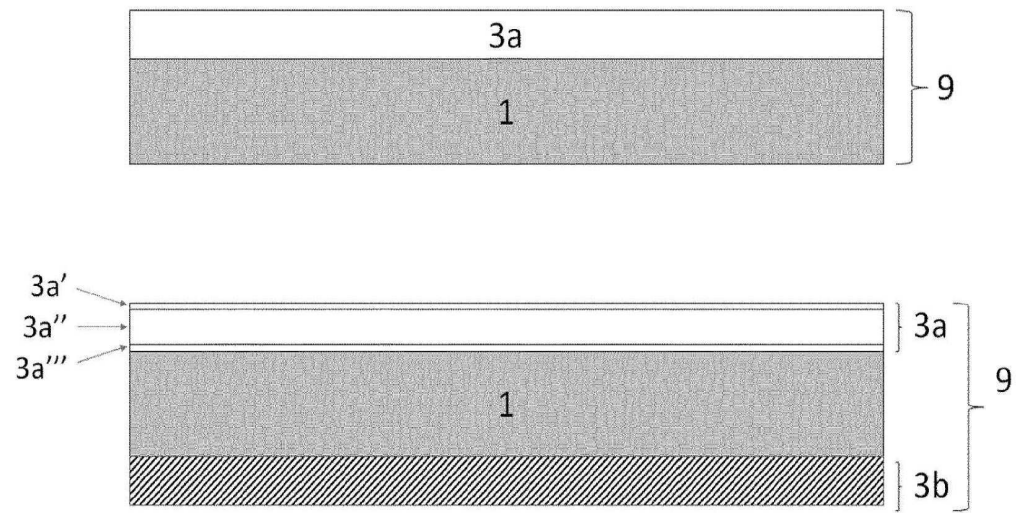
도면9



도면10



도면11



도면 12

