



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2025-0036917  
(43) 공개일자 2025년03월14일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C09J 7/25 (2018.01) C08L 23/12 (2006.01)  
C08L 67/00 (2006.01) C08L 83/04 (2006.01)  
C09D 167/00 (2006.01) C09D 7/61 (2018.01)  
C09J 7/26 (2018.01) C09J 7/29 (2018.01)
- (52) CPC특허분류  
C09J 7/255 (2018.01)  
C08K 3/22 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2025-7005024
- (22) 출원일자(국제) 2023년07월05일  
심사청구일자 2025년02월17일
- (85) 번역문제출일자 2025년02월17일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2023/024899
- (87) 국제공개번호 WO 2024/042879  
국제공개일자 2024년02월29일
- (30) 우선권주장  
JP-P-2022-131690 2022년08월22일 일본(JP)

- (71) 출원인  
도요보 가부시키키가이샤  
일본 오사카후 오사카시 기타쿠 우메다 1초메 13  
반 1고
- (72) 발명자  
구마가이, 에이지  
일본 5200292 시가켄 오츠시 가타타 2초메 1반 1  
고 도요보 가부시키키가이샤 내  
오타, 츠요시  
일본 5200292 시가켄 오츠시 가타타 2초메 1반 1  
고 도요보 가부시키키가이샤 내  
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인  
한상욱, 오현식, 이석재

전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 **공동 함유 폴리에스테르계 접착 용이 필름**

**(57) 요약**

무기 안료를 함유하는 폴리에스테르 수지를 포함하는 제1 피복층 B1과, 내부에 공동을 함유하는 공동 함유층 A와, 무기 안료를 함유하는 폴리에스테르 수지를 포함하는 제2 피복층 B2가 이 순서로 적층되고, 제1 피복층 B1 상에 기능성 접착 용이층을 갖고, 겉보기 밀도가 0.80g/cm<sup>3</sup> 이상 1.20g/cm<sup>3</sup> 이하이고, 공동 함유층 A가, 폴리에스테르 수지와 폴리프로필렌 수지와 실리콘 수지를 함유하는 조성물을 포함하는 공동 함유 폴리에스테르계 접착 용이 필름.

(52) CPC특허분류

*C08L 23/12* (2013.01)  
*C08L 67/00* (2013.01)  
*C08L 83/04* (2013.01)  
*C09D 167/00* (2013.01)  
*C09D 7/61* (2018.01)  
*C09J 7/26* (2018.01)  
*C09J 7/29* (2021.08)

(72) 발명자

**다카이, 이사오**

일본 5200292 시가켄 오츠시 가타타 2쵸메 1반 1고  
도요보 가부시키키가이샤 내

**니시오, 쇼타로**

일본 9148550 후쿠이켄 츠루가시 도요쵸 10반 24고  
도요보 가부시키키가이샤 내

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

무기 안료를 함유하는 폴리에스테르 수지를 포함하는 제1 피복층 B1과, 내부에 공동을 함유하는 공동 함유층 A와, 무기 안료를 함유하는 폴리에스테르 수지를 포함하는 제2 피복층 B2가 이 순서로 적층되고, 상기 제1 피복층 B1 상에 기능성 접착 용이층을 갖고,

겉보기 밀도가 0.80g/cm<sup>3</sup> 이상 1.20g/cm<sup>3</sup> 이하이고,

상기 공동 함유층 A가, 폴리에스테르 수지와 폴리프로필렌 수지와 실리콘 수지를 함유하는 조성물을 포함하는, 공동 함유 폴리에스테르계 접착 용이 필름.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 상기 공동 함유층 A에 있어서, 실리콘 수지 중의 폴리디메틸실록산의 함유량이, 공동 함유층 A의 전체 질량에 대하여 1ppm 이상 2500ppm 이하인, 공동 함유 폴리에스테르계 접착 용이 필름.

#### 청구항 3

제1항에 있어서, 상기 공동 함유층 A에 있어서, 실리콘 수지 중의 폴리디메틸실록산의 함유량이, 폴리프로필렌 수지 100질량%에 대하여 0.005질량% 이상 2.000질량% 이하인, 공동 함유 폴리에스테르계 접착 용이 필름.

#### 청구항 4

제1항에 있어서, 상기 제1 피복층 B1 및 상기 제2 피복층 B2 중의 무기 안료가 산화티타늄인, 공동 함유 폴리에스테르계 접착 용이 필름.

#### 청구항 5

제1항에 있어서, 상기 제1 피복층 B1의 두께, 상기 공동 함유층 A의 두께 및 상기 제2 피복층 B2의 두께의 합계에 대한 상기 제1 피복층 B1의 두께 및 상기 제2 피복층 B2의 두께의 합계의 비율이, 6% 이상 40% 이하인, 공동 함유 폴리에스테르계 접착 용이 필름.

#### 청구항 6

제1항에 있어서, 전광선 투과율이 1% 이상 30% 이하인, 공동 함유 폴리에스테르계 접착 용이 필름.

#### 청구항 7

제1항에 있어서, 겉보기 밀도가 0.80g/cm<sup>3</sup> 이상 1.10g/cm<sup>3</sup> 이하인, 공동 함유 폴리에스테르계 접착 용이 필름.

#### 청구항 8

제1항에 있어서, 상기 기능성 접착 용이층의, 이하의 평가 방법에 의한 밀착 잔존 면적이 99% 이상인, 공동 함유 폴리에스테르계 접착 용이 필름.

(단, 밀착 잔존 면적은, 이하의 평가 방법에 의한다.)

공동 함유 폴리에스테르계 접착 용이 필름의 기능성 접착 용이층 상에, UV 잉크[T&K TOKA(주)제, 상품명 「BEST CURE(등록 상표) UV161남S」]를 사용하여, 인쇄기[(주)메이세이사쿠쇼제, 상품명 「RI 테스터」]로 인쇄를 실시하고, 이어서 잉크층을 도포한 필름에 고압 수은등을 사용하여 40mJ/cm<sup>2</sup>의 자외선을 조사하여, 자외선 경화형 잉크를 경화시킨다. 이어서, 니치반제 셀로판 점착 테이프(CT405AP-24)를 사용하여, 폭 24mm, 길이 50mm를 잘라내고, 잉크층 표면에 공기가 혼입되지 않도록 헨디 고무 롤러로 완전히 부착시킨다. 그 후, 수직으로 셀로판 점착 테이프를 뜯어, 24mm×50mm의 영역에 있어서, 인쇄층의 잔존한 면적(밀착 잔존 면적)(%)을 관찰하여 구한다.)

#### 청구항 9

제1항에 있어서, 상기 기능성 접착 용이층이 대전 방지제를 함유하고 있고, 표면 고유 저항값이  $1.0 \times 10^{13} \Omega/\text{sq}$  이하인, 공동 함유 폴리에스테르계 접착 용이 필름.

#### 청구항 10

제1항에 있어서, 상기 기능성 접착 용이층의 핀 홀상 크레이터링 개수가  $5\text{개}/\text{m}^2$  이하인, 공동 함유 폴리에스테르계 접착 용이 필름.

(단, 기능성 접착 용이층의 핀 홀상 크레이터링 개수는, 공동 함유 폴리에스테르계 접착 용이 필름의 기능성 접착 용이층을 3파장 형광등 하에서 목시 관찰에 의해 핀 홀상 크레이터링 개수를 세어 평가한다.)

#### 청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 라벨, 카드, 포장 재료, 또는 이형 필름의 용도에 사용되는, 공동 함유 폴리에스테르계 접착 용이 필름.

### 발명의 설명

#### 기술 분야

[0001] 본 발명은, 내부에 공동을 함유하는 공동 함유 폴리에스테르계 접착 용이 필름에 관한 것이다.

#### 배경 기술

[0002] 종이와 유사한 기능을 갖는 필름을 얻는 방법으로서, 미세한 공동을 필름 내부에 다량으로 함유시키는 방법이 알려져 있다.

[0003] 이 방법은, 폴리에스테르 수지 중에 비상용의 열가소성 수지(이하 비상용 수지라고 칭한다)를 혼합하고, 폴리에스테르 수지 중에 해당 비상용 수지를 분산시킨 시트를 얻어, 적어도 1축 방향으로 연신한다. 이에 의해 이 방법은, 폴리에스테르 수지와 비상용 수지 사이에서의 계면 박리에 의해, 공동을 발현시킨다. 이러한 비상용 수지로서 예를 들어, 폴리에틸렌 수지나 폴리프로필렌 수지, 폴리메틸펜텐 수지 등의 폴리올레핀 수지(예를 들어, 특허문헌 1 내지 3 참조)나 폴리스티렌 수지(예를 들어, 특허문헌 4, 5 참조)가 제안되어 있다. 이들 중에서 폴리프로필렌 수지는, 공동 발현성이나 코스트 퍼포먼스의 점에서 우수하다.

[0004] 여기서, 폴리프로필렌 수지를 단순히 폴리에스테르 수지에 분산시킨 경우, 폴리프로필렌 분산 입자의 분산 직경이 커진다. 그 때문에, 공동은 발현하기 쉽지만, 한편으로 공동이 커져 버려, 충분한 은폐성이 얻어지지 않고, 또한 제막성도 나빠진다. 그 때문에, 폴리프로필렌 수지를 미분산화시키는 방법이 채용되어 왔다. 지금까지, 이 미분산화시키는 방법으로서, 계면 활성제나 폴리에틸렌글리콜 등의 분산제를 첨가하는 방법이 제안되어 있다(예를 들어, 특허문헌 6, 7 참조).

### 선행기술문헌

#### 특허문헌

- [0005] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 소49-134755호 공보
- (특허문헌 0002) 일본 특허 공개 평2-284929호 공보
- (특허문헌 0003) 일본 특허 공개 평2-180933호 공보
- (특허문헌 0004) 일본 특허 공고 소54-29550호 공보
- (특허문헌 0005) 일본 특허 공개 평11-116716호 공보
- (특허문헌 0006) 일본 특허 공고 평7-17779호 공보
- (특허문헌 0007) 일본 특허 공개 평8-252857호 공보

### 발명의 내용

**해결하려는 과제**

[0006] 그러나, 계면 활성제나 폴리에틸렌글리콜 등의 분산제를 첨가한 경우, 폴리프로필렌 수지에 비해, 미분산화 효과는 있지만, 가열 연신 공정이나 열 고정 공정에서 폴리프로필렌 수지가 변형해 버린다. 그 때문에, 얻어지는 공동도 찌그러지기 쉬워져, 충분한 경량성이나 쿠션성이 얻어지지 않는다. 또한, 계면 활성제나 폴리에틸렌글리콜은 내열성이 떨어지기 때문에, 폴리에스테르 수지에 맞춘 용융 압출 공정에 있어서, 열 열화가 발생하기 쉽고, 얻어지는 필름의 백색도가 저하되어 버린다. 경우에 따라서는, 폴리에스테르 수지의 열화를 촉진하고, 제막성이 악화되는 문제가 있다.

[0007] 또한, 근년, 인쇄 업계에 있어서, 인쇄의 고속화가 진행되고 있고, UV 경화형 잉크 등에 대한 보다 높은 밀착성이 요구되고 있다.

[0008] 본 발명의 목적은, 상기의 종래 기술의 문제점을 개선하고, 공동 발현체로서 폴리프로필렌 수지를 주로 사용한 경우에도, 경량성, 제막성, 은폐성, 백색도 및 접착 용이성이 우수한 공동 함유 폴리에스테르계 접착 용이 필름을 제공하는 것이다.

**과제의 해결 수단**

[0009] 본 발명자들은, 예의 검토를 행한 결과, 극미량의 실리콘 수지를 폴리프로필렌 수지에 첨가함으로써, 다음의 것을 알아냈다. 즉 본 발명자들은, 폴리에스테르 수지 중의 폴리프로필렌 분산 입자의 내열성을 향상시킬 수 있고, 가열 연신 시나 열 고정 시에 있어서의 폴리프로필렌 분산 입자의 변형을 저감시키는 것이 가능하게 되는 것을 알아냈다. 이에 의해 본 발명자들은, 경량성, 제막성, 은폐성 및 백색도가 우수한 공동 함유 폴리에스테르계 접착 용이 필름이 얻어지는 것을 알아냈다. 또한 본 발명자들은, 적층 구성과 실리콘 수지 첨가량의 조정에 의해, 실리콘 수지의 부작용인 도공성, 인쇄성의 악화를 억제할 수 있는 공동 함유 폴리에스테르계 접착 용이 필름을 알아냈다.

[0010] 즉, 본 발명의 공동 함유 폴리에스테르계 접착 용이 필름은, 이하의 구성을 포함한다.

[0011] 1. 무기 안료를 함유하는 폴리에스테르 수지를 포함하는 제1 피복층 B1과, 내부에 공동을 함유하는 공동 함유층 A와, 무기 안료를 함유하는 폴리에스테르 수지를 포함하는 제2 피복층 B2가 이 순서로 적층되고, 상기 제1 피복층 B1 상에 기능성 접착 용이층을 갖고,

[0012] 겉보기 밀도가 0.80g/cm<sup>3</sup> 이상 1.20g/cm<sup>3</sup> 이하이고,

[0013] 상기 공동 함유층 A가, 폴리에스테르 수지와 폴리프로필렌 수지와 실리콘 수지를 함유하는 조성물을 포함하는 공동 함유 폴리에스테르계 접착 용이 필름.

[0014] 2. 상기 공동 함유층 A에 있어서, 실리콘 수지 중의 폴리디메틸실록산의 함유량이, 공동 함유층 A의 전체 질량에 대하여 1ppm 이상 2500ppm 이하인 상기 제1에 기재된 공동 함유 폴리에스테르계 접착 용이 필름.

[0015] 3. 상기 공동 함유층 A에 있어서, 실리콘 수지 중의 폴리디메틸실록산의 함유량이, 폴리프로필렌 수지 100질량%에 대하여 0.005질량% 이상 2.000질량% 이하인 상기 제1에 기재된 공동 함유 폴리에스테르계 접착 용이 필름.

[0016] 4. 상기 제1 피복층 B1 및 상기 제2 피복층 B2 중의 무기 안료가 산화티타늄인 상기 제1에 기재된 공동 함유 폴리에스테르계 접착 용이 필름.

[0017] 5. 상기 제1 피복층 B1의 두께, 상기 공동 함유층 A의 두께 및 상기 제2 피복층 B2의 두께의 합계에 대한 상기 제1 피복층 B1의 두께 및 상기 제2 피복층 B2의 두께의 합계의 비율이, 6% 이상 40% 이하인 상기 제1에 기재된 공동 함유 폴리에스테르계 접착 용이 필름.

[0018] 6. 전광선 투과율이 1% 이상 30% 이하인 상기 제1에 기재된 공동 함유 폴리에스테르계 접착 용이 필름.

[0019] 7. 겉보기 밀도가 0.80g/cm<sup>3</sup> 이상 1.10g/cm<sup>3</sup> 이하인 상기 제1에 기재된 공동 함유 폴리에스테르계 접착 용이 필름.

[0020] 8. 상기 기능성 접착 용이층의, 이하의 평가 방법에 의한 밀착 잔존 면적이 99% 이상인 상기 제1에 기재된 공동 함유 폴리에스테르계 접착 용이 필름.

- [0021] (단, 밀착 잔존 면적은, 이하의 평가 방법에 의한다.)
- [0022] 공동 함유 폴리에스테르계 접착 용이 필름의 기능성 접착 용이층 상에, UV 잉크[T&K TOKA(주)제, 상품명 「BEST CURE(등록 상표) UV161남S」]를 사용하여, 인쇄기[(주)메이세이사쿠쇼제, 상품명 「RI 테스터」]로 인쇄를 실시하고, 이어서 잉크층을 도포한 필름에 고압 수은등을 사용하여 40mJ/cm<sup>2</sup>의 자외선을 조사하여, 자외선 경화형 잉크를 경화시킨다. 이어서, 니치반제 셀로판 점착 테이프(CT405AP-24)를 사용하여, 폭 24mm, 길이 50mm를 잘라내고, 잉크층 표면에 공기가 혼입되지 않도록 헨디 고무 롤러로 완전히 부착시킨다. 그 후, 수직으로 셀로판 점착 테이프를 뜯어, 24mm×50mm의 영역에 있어서, 인쇄층의 잔존한 면적(밀착 잔존 면적)(%)을 관찰하여 구한다.)
- [0023] 9. 상기 기능성 접착 용이층이 대전 방지제를 함유하고 있고, 표면 고유 저항값이  $1.0 \times 10^{13} \Omega/\text{sq}$  이하인 상기 제1에 기재된 공동 함유 폴리에스테르계 접착 용이 필름.
- [0024] 10. 상기 기능성 접착 용이층의 핀 홀상 크레이터링 개수가 5개/m<sup>2</sup> 이하인 상기 제1에 기재된 공동 함유 폴리에스테르계 접착 용이 필름.
- [0025] (단, 기능성 접착 용이층의 핀 홀상 크레이터링 개수는, 공동 함유 폴리에스테르계 접착 용이 필름의 기능성 접착 용이층을 3과장 형광등 하에서 목시 관찰에 의해 핀 홀상 크레이터링 개수를 세어 평가한다.)
- [0026] 11. 라벨, 카드, 포장 재료, 또는 이형 필름의 용도에 사용되는 상기 제1로부터 상기 제10 중 어느 한 항에 기재된 공동 함유 폴리에스테르계 접착 용이 필름.

**발명의 효과**

[0027] 본 발명은, 공동 발현제로서 폴리프로필렌 수지를 주로 함유하는 경우에도, 경량성, 제막성, 은폐성, 백색도 및 각종 잉크 등에 대한 밀착성이 우수한 공동 함유 폴리에스테르계 접착 용이 필름을 제공할 수 있다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0028] 이하, 본 발명에 대하여 상세하게 설명한다.
- [0029] 본 발명의 공동 함유 폴리에스테르계 접착 용이 필름은, 무기 안료를 함유하는 폴리에스테르 수지를 포함하는 제1 피복층 B1과, 내부에 공동을 함유하는 공동 함유층 A와, 무기 안료를 함유하는 폴리에스테르 수지를 포함하는 제2 피복층 B2가 이 순서로 적층된 적층체인 것이 바람직하다. 이 공동 함유층 A는, 폴리에스테르 수지와 폴리프로필렌 수지와 실리콘 수지를 함유하는 조성물을 포함하는 것이 바람직하다. 또한, 이 공동 함유 폴리에스테르계 접착 용이 필름의 겉보기 밀도는 0.80g/cm<sup>3</sup> 이상 1.20g/cm<sup>3</sup> 이하인 것이 바람직하다.
- [0030] 공동 함유층 A, 제1 피복층 B1 및 제2 피복층 B2의 주성분이 되는 폴리에스테르 수지는, 디카르복실산 또는 그의 에스테르 형성성 유도체와, 디올 또는 그의 에스테르 형성성 유도체로부터 합성되는 폴리머인 것이 바람직하다. 이러한 폴리에스테르 수지의 대표예로서는, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌-2,6-나프탈레이트를 들 수 있다. 이들 중, 기계적 특성 및 내열성, 비용 등의 관점에서 폴리에틸렌테레프탈레이트가 바람직하다.
- [0031] 또한, 이들 폴리에스테르 수지에는, 본 발명의 목적이 손상되지 않는 범위라면, 다른 성분이 공중합되어 있어도 된다. 구체적으로는, 공중합 성분으로서, 디카르복실산 성분에서는, 이소프탈산, 나프탈렌디카르복실산, 4,4-디페닐디카르복실산, 아디프산, 세바스산 및 그의 에스테르 형성성 유도체 등을 들 수 있다. 또한, 디올 성분으로서, 디에틸렌글리콜, 헥사메틸렌글리콜, 네오펜틸글리콜, 시클로헥산디메탄올을 들 수 있다. 또한, 폴리에틸렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜 등의 폴리옥시알킬렌글리콜도 들 수 있다. 공중합량으로서는, 구성하는 반복 단위당 10몰% 이내가 바람직하고, 5몰% 이내가 보다 바람직하다.
- [0032] 폴리에스테르 수지의 제조 방법으로서, 예를 들어, 먼저, 전술한 디카르복실산 또는 그의 에스테르 형성성 유도체와, 디올 또는 그의 에스테르 형성 유도체를 주된 출발 원료로 하는 것이 바람직하다. 다음으로 통상의 방법에 따라, 에스테르화 또는 에스테르 교환 반응을 행한 후, 또한 고온·감압 하에서 중축합 반응을 행함으로써 제조하는 것이 바람직하다.
- [0033] 폴리에스테르 수지의 극한 점도는, 제막성이나 회수 이용성 등의 관점에서 0.50dl/g 이상 0.9dl/g 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.55dl/g 이상 0.85dl/g 이하이다.

- [0034] 폴리에스테르 수지의 함유량은, 공동 함유층 A 중에 포함되는 전성분의 합계 100질량%에 대하여, 70질량% 이상 97질량% 이하가 바람직하고, 75질량% 이상 95질량% 이하가 더욱 바람직하다. 폴리에스테르 수지의 함유량이 70질량% 이상인 경우, 공동 함유 폴리에스테르계 접착 용이 필름은, 제막성의 악화를 억제할 수 있다. 폴리에스테르 수지의 함유량이 97% 이하인 경우, 공동 함유 폴리에스테르계 접착 용이 필름은, 폴리프로필렌 수지 및 실리콘 수지의 첨가에 의해, 공동을 형성시킬 수 있다.
- [0035] 이어서, 본 발명에서 공동 발현체로서 사용되는 비상용 수지인 폴리프로필렌 수지에 대하여 설명한다. 본 발명의 공동 함유 폴리에스테르계 접착 용이 필름은, 특정한 충구성을 채용하고, 특정한 폴리프로필렌 수지를 사용함으로써 공동 발현성을 유지할 수 있다. 이에 의해, 본 발명의 공동 함유 폴리에스테르계 접착 용이 필름은, 충분한 경량성이나 쿠션성이 얻어짐과 함께, 제막성, 은폐성 및 백색도가 우수하다.
- [0036] 본 발명에서 사용하는 폴리프로필렌 수지는, 바람직하게는 95몰% 이상, 보다 바람직하게는 98몰% 이상의 프로필렌 단위를 갖는 결정성 폴리프로필렌이 바람직하다. 특히 바람직하게는, 프로필렌 단위가 100몰%의 결정성 폴리프로필렌 호모 폴리머이다.
- [0037] 본 발명에서 사용하는 폴리프로필렌 수지는, 공동 발현성이나 제막성의 관점에서, 멜트 플로 레이트(MFR)가 1.0g/10분 이상 10.0g/10분 이하가 바람직하고, 1.5g/10분 이상 7.0g/분 이하가 더욱 바람직하다. MFR이 1.0g/10분 이상 10.0g/10분 이하인 경우, 다이스로부터 압출될 때에 폴리프로필렌 분산 입자가 변형되기 어려워지기 때문에, 공동을 형성하기 쉬워진다. 또한, MFR이 1.0g/10분 이상 10.0g/10분 이하인 경우, 폴리프로필렌 분산 입자의 분산성도 우수하고, 충분한 은폐성이 얻어지고, 제막성도 우수하다. 또한, 멜트 플로 레이트(MFR)는 JIS K 7210에 준하여, 230℃, 하중 2.16kg의 조건 하에서의 측정값이다.
- [0038] 본 발명에서 사용하는 폴리프로필렌 수지에서는, 공동 발현성의 관점에서, 하중 휨 온도가 85℃ 이상인 것이 바람직하고, 90℃ 이상인 것이 보다 바람직하고, 95℃ 이상인 것이 더욱 바람직하다. 상한으로서는 특별히 제한할 필요는 없지만, 135℃ 이하가 바람직하다. 하중 휨 온도가 85℃ 이상인 경우, 특히, 후술하는 폴리에스테르 수지의 유리 전이 온도 이상에서 가열하여 필름을 연신하는 세로 연신 공정에 있어서, 폴리프로필렌 분산 입자가 찌그러지기 어려워지기 때문에, 공동이 형성되기 쉬워진다. 또한, 하중 휨 온도는, JIS K 7191-1, 2의 B법에 준하여, 시험편의 굽힘 응력이 0.45MPa일 때의 측정값이다.
- [0039] 본 발명에서 사용하는 폴리프로필렌 수지는, 공동 발현성이나 압출 공정 및 회수 공정에서의 열 열화를 억제하는 관점에서, 중량 평균 분자량(Mw)은 200000 이상 450000 이하가 바람직하고, 250000 이상 400000 이하가 보다 바람직하다. Mw가 450000 이하인 경우, 폴리프로필렌 분산 입자의 분산성이 좋아지고, 충분한 은폐성이 얻어지고, 제막성이 우수하다. Mw가 200000 이상인 경우, 폴리프로필렌 분산 입자가 변형되기 어려워지기 때문에, 공동을 형성하기 쉬워진다. Mw가 200000 이상인 경우, 회수 원료를 사용한 경우에도, 공동 발현성이 저하되는 것을 억제할 수 있기 때문에, 바람직하다.
- [0040] 또한, 중량 평균 분자량(Mw)과 수 평균 분자량(Mn)의 비인 분자량 분포(Mw/Mn)는 2 이상 6 이하가 바람직하고, 2 이상 5 이하가 보다 바람직하다. Mw/Mn은, 분자량 분포의 확대를 나타내는 지표이고, 이 값이 클수록, 분자량 분포가 넓은 것을 의미한다. Mw/Mn이 6 이하인 경우, 저분자량 성분이 감소하기 때문에, 회수 원료를 사용한 경우에도, 백색도 및 공동 발현성의 저하를 억제할 수 있고, 바람직하다. 또한, Mw/Mn이 2 이상이면 비용상의 관점에서 공업 생산에 적합하다. 또한, 중량 평균 분자량(Mw) 및 수 평균 분자량(Mn)은 겔 투과 크로마토그래피(GPC)로 측정된 값이다.
- [0041] 폴리프로필렌 수지의 함유량은, 공동 발현성이나 제막성의 관점에서, 공동 함유층 A 중에 포함되는 전성분의 합계 100질량%에 대하여, 3질량% 이상 30질량% 이하가 바람직하고, 5질량% 이상 25질량% 이하가 더욱 바람직하다. 폴리프로필렌 수지의 함유량이 3질량% 이상 30질량% 이하인 경우, 충분한 경량성이나 쿠션성을 얻기 위한 공동을 형성시킬 수 있음과 함께, 제막성이 우수하다.
- [0042] 본 발명에 사용되는 실리콘 수지로서는, 실리콘 폴리머, 예를 들어 일부 가교형의 실리콘 폴리머(즉, 협의의 실리콘 수지인 실리콘 레진) 및 직쇄상의 실리콘 폴리머(즉, 실리콘 고무)를 들 수 있다. 구체적으로는 메틸실리콘 수지, 메틸페닐실리콘 수지, 페닐실리콘 수지, 알키드 변성 실리콘 수지, 폴리에스테르 변성 실리콘 수지, 우레탄 변성 실리콘 수지, 에폭시 변성 실리콘 수지, 아크릴 변성 실리콘 수지를 들 수 있다. 베이스 수지인 폴리에스테르 수지의 압출 온도에 견딜 수 있는 점, 승화에 의한 공정 오염을 억제하는 관점에서 가교 구조를 갖는 실리콘 수지가 바람직하다.
- [0043] 실리콘 수지를 첨가하는 방법으로서, 특별히 한정되지 않지만, 파우더상, 펠릿상의 것을 베이스 수지와 드라

이 블렌드하여 첨가하는 직접 첨가여도 된다. 사전에 폴리에스테르 수지, 폴리프로필렌 수지, 실리콘 수지를 용융 혼합한 마스터 배치를 제작해도 된다.

- [0044] 실리콘 수지의 첨가량은 공동 발현성이나 제막성이나 제조 비용의 관점에서, 공동 함유층 A의 전체 질량에 대하여 1ppm 이상 10000ppm 이하가 바람직하고, 100ppm 이상 8000ppm 이하가 더욱 바람직하다. 1ppm 이상으로 함으로써 겔보기 밀도를 효율적으로 낮출 수 있다. 10000ppm 이하로 함으로써 공정 오염이나 제막성의 악화를 억제할 수 있다. 나아가 제조 비용을 억제할 수 있다.
- [0045] 실리콘 수지 유래의 폴리디메틸실록산 함유량은, NMR(핵자기 공명)법으로부터 구해진다. 실리콘 수지 유래의 폴리디메틸실록산 함유량은, 공동 발현성이나 제막성이나 제조 비용의 관점에서, 공동 함유층 A의 전체 질량에 대하여, 1ppm 이상 2500ppm 이하가 바람직하고, 100ppm 이상 2400ppm 이하가 더욱 바람직하다. 100ppm 이상 1400ppm 이하가 더욱 보다 바람직하다. 1ppm 이상으로 함으로써 겔보기 밀도를 효율적으로 낮출 수 있다. 2500ppm 이하로 함으로써 공정 오염이나 제막성의 악화를 억제할 수 있다. 나아가 제조 비용을 억제할 수 있다. 실리콘 수지는 가교 구조를 갖고 있고, 용매에 불용인 점에서 후술하는 NMR 측정 방법을 사용하여, 실리콘 수지 내에 존재하는 폴리디메틸실록산의 함유량을 구함으로써 공동 함유층 A 중의 실리콘 수지의 함유량 지표로 할 수 있다.
- [0046] NMR법으로부터 구해지는 공동 함유층 A에 포함되는 실리콘 수지 중의 폴리디메틸실록산의 함유량은, 공동 함유층 A 중의 폴리프로필렌 수지 100질량%에 대하여 0.005질량% 이상 2.000질량% 이하인 것이 바람직하다. 0.010질량% 이상 1.800질량% 이하가 더욱 바람직하다. 0.100질량% 이상 0.800질량% 이하가 더욱 보다 바람직하다. 폴리프로필렌 수지 100질량%에 대하여, 0.005질량% 이상 함유함으로써 폴리프로필렌 수지의 내열성이 향상되고, 연신 시에 찌그러지는 일 없이 공동을 효율적으로 발현시킬 수 있다. 2.000질량% 이하로 함으로써, 제막성의 악화를 억제할 수 있다.
- [0047] 공동 함유층 A가 실리콘 수지를 미량으로 함유함으로써, 폴리프로필렌 수지에 내열성을 부여할 수 있다. 그 때문에, 머티리얼 리사이클할 때에 폴리프로필렌 수지의 열 열화를 억제할 수 있고, 공동 발현성을 유지할 수 있는 효과가 있다. 공동 함유 폴리에스테르계 접착 용이 필름으로서도, 고온 환경 하에서 공동이 찌그러지기 어려워지기 때문에, 국소적으로 보이드 발현체인 폴리프로필렌 수지가 파산되는 것에 의한 두께 불균일을 억제할 수 있다.
- [0048] 또한, 본 발명의 목적을 손상시키지 않는 범위라면, 폴리프로필렌 수지 이외의 비상용 수지가 함유되어 있어도 된다. 공동 함유층 A 중의 비상용 수지 합계 100질량%에 대하여, 폴리프로필렌 수지가 90질량% 이상 함유하고 있는 것이 바람직하고, 95질량% 이상이 더욱 바람직하고, 가장 바람직하게는 100질량%이다. 또한, 백색도나 공동 발현성의 관점에서 폴리에틸렌글리콜이나 계면 활성제 등의 분산제를 포함하지 않는 것이 바람직하다.
- [0049] 또한, 본 발명의 목적을 손상시키지 않는 범위에 있어서, 이들의 폴리에스테르 수지 또는 폴리프로필렌 수지 중에는, 소량의 다른 중합체나 산화 방지제, 열 안정제, 소광제, 안료, 자외선 흡수제, 형광 증백제, 가스제 또는 그 밖의 첨가제 등이 함유되어 있어도 된다. 특히, 폴리프로필렌 수지의 산화 열화를 억제하기 위해서, 산화 방지제 또는 열 안정제를 함유시키는 것이 바람직하다. 산화 방지제 및 열 안정제의 종류로서는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 힌더드 페놀계, 인계, 힌더드 아민계 등을 들 수 있고, 이들은 단체여도 병용하여 사용해도 된다. 첨가량으로서, 공동 함유층 A의 전체 질량에 대하여 1ppm 이상 50000ppm 이하가 바람직하다. 또한, 본 발명에서는, 형광 증백제를 공동 함유층 A 중에 첨가하지 않아도, 우수한 백색도를 확보할 수 있다.
- [0050] 본 발명에 있어서, 공동 함유 폴리에스테르계 접착 용이 필름에는, 은폐성이나 백색도를 향상시키기 위해서, 폴리에스테르 수지 중 또는 폴리프로필렌 수지 중에, 무기 안료를 필요에 따라서 함유시킬 수 있다. 무기 안료로서는, 실리카, 카올리나이트, 탈크, 탄산칼슘, 제올라이트, 알루미늄, 황산바륨, 산화티타늄, 황화아연 등을 들 수 있다. 이들 중, 은폐성이나 백색도의 관점에서, 산화티타늄, 탄산칼슘, 황산바륨이 바람직하다. 또한, 이들의 무기 안료는, 단체로 사용해도, 혹은 2종류 이상 병용해도 된다. 이들의 무기 안료는, 미리 폴리에스테르 수지 중 혹은 폴리프로필렌 수지 중에 첨가함으로써, 공동 함유 폴리에스테르계 접착 용이 필름 내에 함유시킬 수 있다.
- [0051] 폴리에스테르 수지 또는 폴리프로필렌 수지에, 무기 안료를 혼합하는 방법으로서, 특별히 한정되지 않지만, 다음의 방법을 들 수 있다. 즉, 폴리에스테르 수지와 폴리프로필렌 수지를 드라이 블렌드후, 그대로 제막기에 투입하는 방법, 폴리에스테르 수지와 폴리프로필렌 수지를 드라이 블렌드 후, 여러 가지의 일반적인 혼련기를 사용하여 용융 혼련하고 마스터 배치화하는 방법 등을 들 수 있다.

- [0052] 본 발명의 공동 함유 폴리에스테르계 접착 용이 필름은, 무기 안료를 함유하는 폴리에스테르 수지를 포함하는 제1 피복층 B1과, 내부에 공동을 함유하는 공동 함유층 A와, 무기 안료를 함유하는 폴리에스테르 수지를 포함하는 제2 피복층 B2가 이 순서로 적층된 적층 구조를 갖는다. 여기서, 폴리프로필렌 수지를 포함하는 공동 함유층 A가 표층에 노출된 경우, 일부의 노출된 폴리프로필렌 분산 입자가, 물 오염 등의 공정 오염을 발생시켜 버린다. 또한, 무기 안료를 포함한 제1 피복층 B1 및 제2 피복층 B2가, 공동 함유층 A를 피복함으로써, 백색도의 저하를 방지하는 효과를 갖는다.
- [0053] 제1 피복층 B1의 두께, 공동 함유층 A의 두께 및 제2 피복층 B2의 두께의 합계에 대한 제1 피복층 B1의 두께 및 제2 피복층 B2의 두께의 합계의 비율(이하, 층 비율이라고 칭하기도 한다.)은 공동 발현성이나 폴리프로필렌 수지와 실리콘 수지의 노출 억제에 관점에서, 6% 이상 40% 이하가 바람직하고, 8% 이상 30% 이하인 것이 보다 바람직하다. 층 비율이 6% 이상 40% 이하인 경우, 폴리프로필렌 수지와 실리콘 수지의 노출을 억제할 수 있고, 물의 접촉각 및 디요오도메탄의 접촉각을 낮게 할 수 있다. 또한, 층 비율이 6% 이상 40% 이하인 경우, 충분한 경량성이나 쿠션성을 얻기 위한 공동을 형성시키는 것이 용이하다.
- [0054] 제1 피복층 B1 및 제2 피복층 B2에 함유하는 무기 안료로서는, 실리카, 카올리나이트, 탈크, 탄산칼슘, 제올라이트, 알루미늄, 황산바륨, 산화티타늄, 황화아연 등을 들 수 있다. 이들 중, 은폐성이나 백색도의 관점에서, 산화티타늄, 탄산칼슘, 황산바륨이 바람직하고, 산화티타늄이 특히 바람직하다. 또한, 이들의 무기 안료는, 단체로 사용해도, 혹은 2종류 이상 병용해도 된다. 이들의 안료는, 미리 폴리에스테르 수지 중에 첨가함으로써, 필름 내에 함유시킬 수 있다.
- [0055] 제1 피복층 B1 중의 무기 안료의 첨가량은, 특별히 한정되지 않지만, 제1 피복층 B1을 구성하는 전성분 100질량%에 대하여, 1질량% 이상 35질량% 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 2질량% 이상 30질량% 이하이다. 무기 안료의 첨가량이 1질량% 이상 35질량% 이하인 경우, 공동 함유 폴리에스테르계 접착 용이 필름의 은폐성이나 백색도를 향상시키는 것이 용이함과 함께, 공동 함유 폴리에스테르계 접착 용이 필름의 제막성이나 기계적 강도를 향상시킬 수 있다.
- [0056] 제2 피복층 B2 중의 무기 안료의 첨가량은, 특별히 한정되지 않지만, 제1 피복층 B1 중의 무기 안료의 첨가량과 동일한 것이 바람직하다. 제1 피복층 B1과 제2 피복층 B2는 실질적으로 그 조성이나 두께 등에 있어서 동일한 것도 바람직하다. 즉, 제1 피복층 B1/공동 함유층 A/제2 피복층 B2의 적층 구성은 2층 3층 구성인 것도 바람직하다. 그리고, 제1 피복층 B1 상에 기능성 접착 용이층이 적층되어 있는 것이 바람직하지만, 제2 피복층 B2에, 제1 피복층 B1 상의 기능성 접착 용이층과 동일하거나 또는 조성이나 두께 등이 다른 기능성 접착 용이층이 적층되어 있는 것도 바람직하다.
- [0057] 제1 피복층 B1 및 제2 피복층 B2에 함유되는 무기 안료는 입자상의 것인 것이 바람직하고, 입자의 평균 입자경이 0.1 내지 4.0 $\mu\text{m}$ 인 것이 바람직하고, 특히 바람직하게는 0.3 내지 1.5 $\mu\text{m}$ 이다. 구체적으로는, 산화티타늄, 황산바륨, 탄산칼슘, 황화아연 등의 입자상의 백색 안료가 바람직하고, 이들을 혼합하여도 된다. 또한, 필름 중에 일반적으로 함유되어 있는 무기 입자, 예를 들어 실리카, 알루미늄, 탈크, 카올린, 클레이, 인산칼슘, 운모, 헥토라이트, 지르코니아, 산화텅스텐, 불화리튬, 불화칼슘, 황산칼슘 등을 병용해도 된다.
- [0058] 본 발명의 목적을 만족시키는 것이면, 입자의 형상은 특별히 한정되는 것은 아니고, 구상 입자, 부정형의 구상이 아닌 입자를 사용할 수 있다. 부정형의 입자의 입자경은 원 상당 직경으로서 계산할 수 있다.
- [0059] 또한, 본 발명의 공동 함유 폴리에스테르계 접착 용이 필름에는, 인쇄용 잉크나 코팅제 등의 습윤성이나 접착성을 개량하기 위해서, 그의 적어도 편면에 접착 용이성과 대전 방지성을 양립한 기능성 접착 용이층을 마련하는 것이 바람직하다. 해당 기능성 접착 용이층을 구성하는 조성물에 포함시키는 수지로서는, 폴리에스테르 수지, 폴리카르보네이트 구조를 갖는 우레탄 수지, 폴리에스테르우레탄 수지, 아크릴 수지 등의 통상의 폴리에스테르계 필름의 접착성을 향상시키는 수단으로서 개시시키고 있는 화합물이 적용 가능하다. 소위 인라인 코팅을 용이하게 하기 위해서, 수지는 수용성이나 수분산성의 것이 바람직하다.
- [0060] 본 발명에 있어서, 기능성 접착 용이층을 구성하는 조성물에 가교제로서 블록 이소시아네이트를 첨가해도 된다. 3관능 이상의 블록 이소시아네이트가 더욱 바람직하고, 4관능 이상의 블록 이소시아네이트가 특히 바람직하다. 이들에 의해, 후술하는 조성물에 대전 방지제를 포함시킨 경우의 접착 용이층 표면의 대전 방지성의 제어 및 대전 방지제의 배면 이행성을 억제시키는 것이 가능하다.
- [0061] 본 발명에 있어서의 블록 이소시아네이트는 수용성, 또는, 수분산성을 부여하기 위하여 전구체인 폴리이소시아네이트에 친수기를 도입할 수 있다. 친수기로서는, (1) 디알킬아미노알코올의 4급 암모늄염이나 디알킬아미노

알킬아민의 4급 암모늄염 등, (2) 술폰산염, 카르복실산염, 인산염 등, (3) 알킬기로 편말단 봉쇄된 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌글리콜 등을 들 수 있다. 친수성 부위를 도입한 경우에는 (1) 양이온성, (2) 음이온성, (3) 비이온성이 된다. 그 중에서도, 다른 수용성 수지는 음이온성의 것이 많기 때문에, 용이하게 상용할 수 있는 음이온성이나 비이온성이 바람직하다. 또한, 음이온성은 다른 수지와와의 상용성이 우수하고, 비이온성은 이온성의 친수기를 갖기 않기 때문에, 내습열성을 향상시키기 위해서도 바람직하다.

[0062] 음이온성의 친수기로서는, 폴리이소시아네이트에 도입하기 위한 수산기, 친수성을 부여하기 위한 카르복실산기를 갖는 것이 바람직하다. 예를 들어, 글리콜산, 락트산, 타르타르산, 시트르산, 옥시부티르산, 옥시발레르산, 히드록시피발산, 디메틸올아세트산, 디메틸올프로판산, 디메틸올부탄산, 카르복실산기를 갖는 폴리카프로락톤을 들 수 있다. 카르복실산기를 중화하기 위해서는, 유기 아민 화합물이 바람직하다. 예를 들어, 암모니아, 메틸아민, 에틸아민, 프로필아민, 이소프로필아민, 부틸아민, 2-에틸헥실아민, 시클로헥실아민, 디메틸아민, 디에틸아민, 디프로필아민, 디이소프로필아민, 디부틸아민, 트리메틸아민, 트리에틸아민, 트라이소프로필아민, 트리부틸아민, 에틸렌디아민 등의 탄소수 1로부터 20의 직쇄상, 분지상의 1, 2 또는 3급 아민, 모르폴린, N-알킬모르폴린, 피리딘 등의 환상 아민, 모노이소프로판올아민, 메틸에탄올아민, 메틸이소프로판올아민, 디메틸에탄올아민, 디이소프로판올아민, 디에탄올아민, 트리에탄올아민, 디에틸에탄올아민, 트리에탄올아민 등의 수산기 함유 아민 등을 들 수 있다.

[0063] 비이온성의 친수기로서는, 알킬기로 편말단 봉쇄된 폴리에틸렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜의에틸렌옥사이드 및/또는 프로필렌옥사이드의 반복 단위가 3 내지 50이 바람직하고, 보다 바람직하게는, 5 내지 30이다. 반복 단위가 작은 경우에는, 수지와와의 상용성이 나빠지고, 헤이즈가 상승하고, 큰 경우에는, 고온 고습 하의 접착성이 저하되는 경우가 있다. 본 발명의 블록 이소시아네이트는 수분산성 향상을 위하여, 비이온계, 음이온계, 양이온계, 양성 계면 활성제를 첨가할 수 있다. 예를 들어 폴리에틸렌글리콜, 다가 알코올 지방산에스테르 등의 비이온계, 지방산염, 알킬황산에스테르, 알킬벤젠술폰산염, 술포숙신산염, 알킬인산염 등의 음이온계, 알킬아민염, 알킬베타인 등의 양이온계, 카르복실산아민염, 술폰산아민염, 황산에스테르염 등의 계면 활성제 등을 들 수 있다.

[0064] 기능성 접착 용이층을 구성하는 조성물에는 대전 방지제를 첨가하는 것이 바람직하다. 대전 방지제는 접촉한 다른 물품이나 필름 자체의 배면에 대한 이행성을 억제할 수 있는 것이 바람직하다. 예를 들어 관능기가 소르비탄형, 에테르형, 에스테르형, 소르비톨형, 글루코오스형 등의 비이온계, 제4급 암모늄염형, 제4급 암모늄클로라이드 수지형, 이미다졸린형, 아코베르형, 소로민 A형 등의 양이온계, 알킬술포에이트형, 알킬포스포에이트형, 인산에스테르염형, 황산에스테르염형 등의 음이온계 및 베타인형, 아미노산형, 아미노황산에스테르형 등의 양성계의 계면 활성제 타입 또는 폴리머 타입 등을 들 수 있다.

[0065] 상기 대전 방지제에 있어서, 4급 암모늄염기의 반대 이온으로서, 음이온성 화합물이면 특별히 한정되는 것은 아니지만, 바람직하게는 할로겐 이온, 모노 혹은 폴리할로젠화 알킬 이온, 나이트레이트 이온, 술포에이트 이온, 알킬술포에이트 이온, 술포네이트 이온 또는 알킬술포네이트 이온으로부터 적절히 선택할 수 있지만, 바람직하게는 표면 고유 저항값의 안정성, 도액 안정성, 잉크 밀착성과, 대전 방지제의 다른 물품이나 배면에 대한 이행성을 억제시키기 위해서는 에토설페에이트염이 바람직하다.

[0066] (폴리카르보네이트우레탄 수지)

[0067] 본 발명에 있어서 기능성 접착 용이층을 구성하는 조성물에 바람직하게 함유되는 폴리카르보네이트 구조를 갖는 우레탄 수지는, 적어도 폴리카르보네이트폴리올 성분과 폴리이소시아네이트 성분에서 유래되는 우레탄 결합 부분 구조를 갖는 것이 바람직하고, 또한 필요에 따라 쇠 연장제를 포함하는 것이다. 또한 분지 구조를 갖는 폴리이소시아네이트를, 분자쇄를 구성하는 상기와 같은 어느 것의 원료 성분의 말단 관능기 수가 3개 이상 존재함으로써, 합성, 중합된 후에 분지상의 분자쇄 구조를 형성함으로써 적합하게 도입되는 것인 것이 바람직하다.

[0068] 본 발명에 있어서의 폴리카르보네이트 구조를 갖는 우레탄 수지, 또한 분지 구조를 갖는 경우의 우레탄 수지는, 그의 분지 구조에 의해, 분자쇄 중의 말단 관능기 수의 하한은 바람직하게는 3개이고, 더욱 바람직하게는 4개이다. 3개 이상이면 물 부착 시의 블로킹 내성을 향상시킬 수 있어서 바람직하다. 본 발명에 있어서의 폴리카르보네이트 구조를 갖는 우레탄 수지는, 그의 분기 구조에 의해, 분자쇄 중의 말단 관능기 수의 상한은 바람직하게는 6개이다. 6개 이하이면, 수지를 수용액 중에 안정적으로 분산할 수 있어서 바람직하다.

[0069] 본 발명에 있어서의 폴리카르보네이트 구조를 갖는 우레탄 수지를 중합하기 위하여 사용하는 폴리카르보네이트 폴리올 성분에는, 내열, 내가수 분해성이 우수한 지방족계 폴리카르보네이트폴리올을 함유하는 것이

바람직하다. 지방족계 폴리카르보네이트폴리올로서는, 지방족계 폴리카르보네이트디올, 지방족계 폴리카르보네이트트리올 등을 들 수 있지만, 적합하게는 지방족계 폴리카르보네이트디올을 사용할 수 있다. 본 발명에 있어서의 폴리카르보네이트 구조를 갖는 우레탄 수지를 중합하기 위하여 사용하는 지방족계 폴리카르보네이트디올로서는, 예를 들어 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 3-메틸-1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 1,9-노난디올, 1,8-노난디올, 네오펜틸글리콜, 디에틸렌글리콜, 디프로필렌글리콜 등의 디올류의 1종 또는 2종 이상과, 예를 들어 디메틸카르보네이트, 에틸렌카르보네이트, 포스젠 등의 카르보네이트류를 반응시킴으로써 얻어지는 지방족계 폴리카르보네이트디올 등을 들 수 있다.

[0070] 기능성 접착 용이층에는, 표면에 미끄럼성이나 매트성, 잉크 흡수성 등을 부여하기 위해서, 활제 입자를 포함할 수도 있다. 입자는 무기 입자여도, 유기 입자여도 되고, 특별히 한정되는 것은 아니지만, (1) 실리카, 카올리나이트, 탈크, 경질 탄산칼슘, 중질 탄산칼슘, 제올라이트, 알루미나, 황산바륨, 카본 블랙, 산화아연, 황산아연, 탄산아연, 산화지르코늄, 이산화티타늄, 규산알루미늄, 규조토, 규산칼슘, 수산화알루미늄, 탄산칼슘, 탄산마그네슘, 인산칼슘, 수산화마그네슘, 황산바륨 등의 무기 입자, (2) 아크릴 또는 메타아크릴계, 염화비닐계, 아세트산비닐계, 나일론, 스티렌/아크릴계, 스티렌/부타디엔계, 폴리스티렌/아크릴계, 폴리스티렌/이소프렌계, 폴리스티렌/이소프렌계, 메틸메타크릴레이트/부틸메타크릴레이트계, 펠라민계, 폴리카르보네이트계, 요소계, 에폭시계, 우레탄계, 페놀계, 디알릴프탈레이트계, 폴리에스테르계 등의 유기 입자를 들 수 있지만, 접착 용이층에 적당한 미끄럼성을 부여하기 위해서, 실리카가 특히 바람직하게 사용된다.

[0071] 상기한 입자의 평균 입자경은, 0.1 내지 2.4 $\mu\text{m}$ 가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 0.3 내지 2.0 $\mu\text{m}$ 이다. 입자의 평균 입자경이 0.1 $\mu\text{m}$  이하이면, 필름 표면의 광택도가 상승할 가능성이 있다. 반대로, 2.4 $\mu\text{m}$ 를 초과하면, 입자가 기능성 접착 용이층으로부터 탈락하고, 분말 낙하의 원인이 되는 경향이 있다.

[0072] 상기한 입자의 함유량은, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위에 있어서 첨가하는 것이 가능하지만, 입자가 기능성 접착 용이층으로부터 탈락하고, 분말 낙하를 일으키지 않도록 하기 위해서, 입자의 함유량은, 기능성 접착 용이층 고형분 전체에 대하여, 입자의 고형분이 0 내지 70.0질량%인 것이 바람직하고, 0 내지 60.0질량%인 것이 바람직하고, 또한 0 내지 55.0질량%인 것이 바람직하다.

[0073] 본 발명의 목적을 만족시키는 것이면, 입자의 형상은 특별히 한정되는 것은 아니고, 구상 입자, 부정형의 구상이 아닌 입자를 사용할 수 있다. 부정형의 입자의 입자경은 원 상당 직경으로서 계산할 수 있다.

[0074] (폴리에스테르 수지)

[0075] 본 발명에 있어서의 기능성 접착 용이층을 형성하는 조성물에 바람직하게 포함시킬 수 있는 폴리에스테르 수지는, 직쇄상의 것이어도 되지만, 보다 바람직하게는, 디카르복실산과, 분지 구조를 갖는 디올을 구성 성분으로 하는 폴리에스테르 수지인 것이 바람직하다. 여기에서 말하는 디카르복실산은, 그의 주성분이 테레프탈산, 이소프탈산 또는 2,6-나프탈렌디카르복실산인 것 외에, 아디프산, 세바스산 등의 지방족 디카르복실산, 테레프탈산, 이소프탈산, 프탈산, 2,6-나프탈렌디카르복실산 등의 방향족 디카르복실산을 들 수 있다. 또한, 분지한 글리콜란 갈라져 나온 알킬기를 갖는 디올이며, 예를 들어 2,2-디메틸-1,3-프로판디올, 2-메틸-2-에틸-1,3-프로판디올, 2-메틸-2-부틸-1,3-프로판디올, 2-메틸-2-프로필-1,3-프로판디올, 2-메틸-2-이소프로필-1,3-프로판디올, 2-메틸-2-n-헥실-1,3-프로판디올, 2,2-디에틸-1,3-프로판디올, 2-에틸-2-n-부틸-1,3-프로판디올, 2-에틸-2-n-헥실-1,3-프로판디올, 2,2-디-n-부틸-1,3-프로판디올, 2-n-부틸-2-프로필-1,3-프로판디올 및 2,2-디-n-헥실-1,3-프로판디올 등을 들 수 있다.

[0076] 상기 폴리에스테르 수지는, 상기의 보다 바람직한 양태인 분지된 글리콜 성분은 전체 글리콜 성분 중, 바람직하게는 10몰% 이상의 비율로, 더욱 바람직하게는 20몰% 이상의 비율로 함유되는 것이라고 할 수 있다. 10몰% 이상이면, 결정성이 너무 높아지지 않고, 접착 용이층의 접착성이 양호해져 바람직하다. 전체 글리콜 성분 중의 글리콜 성분 상한은, 바람직하게는 80몰% 이하이고, 보다 바람직하게는 70질량%이다. 80몰% 이하이면, 부생성물인 올리고머 농도가 억제되고, 접착 용이층의 투명성이 양호하여 바람직하다. 상기 화합물 이외의 글리콜 성분으로서의 에틸렌글리콜이 가장 바람직하다. 소량이면, 디에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 부탄디올, 헥산디올 또는 1,4-시클로헥산디메탄올 등을 사용해도 된다.

[0077] 상기 폴리에스테르 수지의 구성 성분으로서의 디카르복실산으로서, 테레프탈산 또는 이소프탈산인 것이 가장 바람직하다. 상기 디카르복실산 이외에, 공중합 폴리에스테르계 수지에 수분산성을 부여시키기 위해서, 5-술폰 이소프탈산 등을 1 내지 10몰%의 값 범위에서 공중합시키는 것이 바람직하고, 예를 들어 5-술폰이소프탈산디메틸 등을 들 수 있다. 나프탈렌 골격을 갖는 디카르복실산을 함유하는 폴리에스테르 수지를 사용해도 되지만,

UV 잉크에 대한 밀착성의 저하를 억제하기 위해서, 그의 양적 비율은 전체 카르복실산 성분 중에서 5몰% 이하인 것이 바람직하고, 사용하지 않아도 된다.

- [0078] 상기 폴리에스테르 수지의 구성 성분으로서, 폴리에스테르 수지로서의 특성이 손상되지 않을 정도로 트리올이나 트리카르복실산을 포함해도 상관없다.
- [0079] 상기 폴리에스테르 수지는, 카르복실기 이외의 극성기를 함유해도 된다. 예를 들어, 술폰산 금속 염기, 인산기 등을 들 수 있지만, 이들은 1종 또는 2종 이상 가질 수 있다. 술폰산 금속 염기를 도입하는 방법으로서, 5-술포이소프탈산, 4-술포나프탈렌-2,7-디카르복실산, 5-[4-술포페녹시] 이소프탈산 등의 금속염 또는 2-술포-1,4-부탄디올, 2,5-디메틸-3-술포-2,5-헥산디올 등의 금속염 등의 술폰산 금속 염기를 함유하는 디카르복실산 또는 글리콜을 폴리카르복실산 성분 또는 폴리올 성분의 합계의 10몰% 이하, 바람직하게는 7몰% 이하, 더욱 바람직하게는 5몰% 이하의 범위로 사용하는 방법을 들 수 있다. 10몰%를 초과하면 수지 자체의 내가수분해성, 도막의 내수성이 저하되는 경향이 있다.
- [0080] 밀착성을 향상시키는 수단으로서 다른 개시시키고 있는 화합물이 적용 첨가 가능하다. 기능성 접착 용이층의 밀착 내구성을 향상시키기 위하여 다른 가교제여도, 고온 고습 하에서의 밀착성을 더욱 향상시키는 것이 가능해진다. 구체적인 가교제로서는, 요소계, 에폭시계, 멜라민계, 옥사졸린계, 카르보다이미드계 등을 들 수 있다. 또한, 가교 반응을 촉진시키기 위해서, 촉매 등을 필요에 따라서 적절히 사용할 수 있다.
- [0081] (첨가제)
- [0082] 본 발명에 있어서의 기능성 접착 용이층 중에는, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위에 있어서 공지된 첨가제, 예를 들어 계면 활성제, Ph 조정제, 산화 방지제, 내열 안정제, 내후 안정제, 자외선 흡수제, 유기 이황제, 안료, 염료, 유기 또는 무기 입자, 핵제 등을 첨가해도 된다.
- [0083] 기능성 접착 용이층을 마련하는 방법으로서, 그라비아 코팅 방식, 키스 코팅 방식, 딥 방식, 스프레이 코팅 방식, 커튼 코팅 방식, 에어 나이프 코팅 방식, 블레이드 코팅 방식, 리버스 롤 코팅 방식 등 통상 사용되고 있는 방법을 적용할 수 있다. 도포하는 단계로서는, 필름의 연신 전에 도포하는 방법, 세로 연신 후에 도포하는 방법, 연신 처리가 종료된 필름 표면에 도포하는 방법 등의 어느 방법도 가능하다.
- [0084] 본 발명에 있어서의 공동 함유 폴리에스테르계 접착 용이 필름의 제조 방법에 대하여 설명한다. 예를 들어, 폴리에스테르 수지와 폴리프로필렌 수지와 실리콘 수지를 함유하는 조성물을 포함하는 혼합 펠릿을 건조시킨 후, T자의 구멍으로부터 시트상으로 용융 압출, 정전 인가법 등에 의해, 캐스팅 드럼에 밀착시켜 냉각 고화하고, 미연신 필름을 얻는다.
- [0085] 이어서, 해당 미연신 필름을 연신·배향 처리하지만, 이하에서는, 가장 일반적으로 사용되는 축차 이축 연신 방법, 특히 미연신 필름을 길이 방향으로 세로 연신하고, 이어서 폭 방향으로 가로 연신하는 방법을 예로 들어 설명한다. 먼저, 길이 방향으로의 세로 연신 공정에서는, 필름을 가열하고, 주축이 다른 2개 혹은 다수 개의 롤 사이에서 2.5 내지 5.0배로 연신한다. 이때의 가열 수단으로서, 가열 롤을 사용하는 방법이어도 비접촉의 가열 매체를 사용하는 방법이어도 되고, 이들을 병용해도 된다. 이때, 필름의 온도를 (Tg-10℃) 내지 (Tg+50℃)의 범위로 하는 것이 바람직하다. 이어서 1축 연신 필름을 리버스 그라비아 코팅법에 의해 WET 도공량이 1 내지 20g/m<sup>2</sup>가 되도록 도포한 후, 텐터에 도입하고, 폭 방향으로 (Tg-10℃) 내지 Tm-10℃ 이하의 온도에서 2.5 내지 5배로 연신함으로써 2축 연신 필름이 얻어진다.
- [0086] 여기서, Tg는 폴리에스테르 수지의 유리 전이 온도, Tm은 폴리에스테르의 융점이다. 또한 상기 보다 얻어지는 필름에 대하여, 필요에 따라 열처리를 실시하는 것이 바람직하고, 처리 온도로서는 (Tm-60℃) 내지 Tm의 범위에서 행하는 것이 바람직하다.
- [0087] 또한, 본 발명에 있어서의 공동 함유 폴리에스테르계 접착 용이 필름은, 사용필의 본 발명의 공동 함유 폴리에스테르계 접착 용이 필름을 포함하는 회수 원료를 공동 함유층 A에 함유하는 것도 가능하다. 사용필의 본 발명의 공동 함유 폴리에스테르계 접착 용이 필름이란, 제막 공정에서 발생한 귀부나 파단 트러블 등으로 발생한 부스러기 필름이나 시중에서 회수한 것이다. 공동 함유층 A에 회수 원료를 첨가하는 경우에 있어서도, 본 발명의 공동 함유 폴리에스테르계 접착 용이 필름의 회수 원료를 사용하면, 폴리프로필렌 수지에 실리콘 수지를 소량 첨가하고 있으므로, 공동 발현성을 유지할 수 있다. 이에 의해 공동 함유 폴리에스테르계 접착 용이 필름은, 충분한 경량성이나 쿠션성이 얻어지고, 또한 은폐성이나 백색도가 우수한 공동 함유 폴리에스테르계 접착 용이 필름을 얻을 수 있다. 특히, 환경 부하 대응이 요구되고 있는 오늘에 있어서는, 사용필의 공동 함유 폴리에스테르계 접착 용이 필름을 머티리얼 리사이클하기 위해서, 회수 원료의 첨가량이 종래보다도 증가한다. 그러나,

실리콘 수지를 첨가하면, 첨가량의 증가한 경우에 있어서도 공동 발현성을 유지할 수 있다.

- [0088] 회수 원료의 첨가량으로서는, 원료 비용 저감, 백색도 및 제막성의 관점에서, 공동 함유층 A의 전체 질량 100질량%에 대하여, 5 내지 70 질량%가 바람직하다.
- [0089] 또한, 제1 피복층 B1 또는 제2 피복층 B2가 회수 원료를 함유해도 상관없지만, 백색도의 악화 및 회수 원료 중의 폴리프로필렌 수지의 노출의 관점에서, 함유하지 않는 것이 바람직하다.
- [0090] 본 발명에 있어서의 공동 함유 폴리에스테르계 접착 용이 필름의 겉보기 밀도는, 0.80g/cm<sup>3</sup> 이상 1.2g/cm<sup>3</sup> 이하인 것이 바람직하고, 0.80g/cm<sup>3</sup> 이상 1.10g/cm<sup>3</sup> 이하가 보다 바람직하다. 겉보기 밀도가 0.80g/cm<sup>3</sup> 이상 1.20g/cm<sup>3</sup> 이하인 경우, 공동 함유 폴리에스테르계 접착 용이 필름 중에서 차지하는 전체 공동이 적량이 되고, 인쇄 가공 등의 후속 가공 시나 사용 시에 있어서, 취급하기 쉬워진다. 또한, 겉보기 밀도가 0.80g/cm<sup>3</sup> 이상 1.20g/cm<sup>3</sup> 이하인 경우, 충분한 경량성이나 쿠션성이 얻어진다.
- [0091] 특히 본 발명에 있어서의 공동 함유 폴리에스테르계 접착 용이 필름은, 실리콘 수지를 미량 함유함으로써, 겉보기 밀도가 0.80 내지 1.10이어도 우수한 경량성, 제막성, 은폐성 및 백색도를 갖는다.
- [0092] 또한, 겉보기 밀도는, 후술하는 평가 방법에서 기재한 측정법에 의해 얻어지는 값이다.
- [0093] 본 발명에 있어서의 공동 함유 폴리에스테르계 접착 용이 필름은, 전광선 투과율이 30% 이하인 것이 바람직하고, 25% 이하가 보다 바람직하다. 전광선 투과율이 30% 이하인 경우, 충분한 은폐성이 얻어진다. 예를 들어 라벨 등에 사용한 경우, 라벨에 인쇄된 화상이 선명해진다. 또한, 전광선 투과율은, 후술하는 평가 방법에서 기재한 측정 방법에 의해 얻어지는 두께 50 $\mu$ m 환산에서의 값이다.
- [0094] 본 발명에 있어서의 공동 함유 폴리에스테르계 접착 용이 필름은, 색조 b값이 4.0 이하인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 3.0 이하이고, 특히 바람직하게는 1.5 이하이다. 색조 b값이 4.0보다도 큰 경우, 백색도가 떨어지고, 라벨 등으로 한 경우, 인쇄 시의 선명성이 떨어지고, 상품 가치를 손상시킬 우려가 있다.
- [0095] 본 발명의 공동 함유 폴리에스테르계 접착 용이 필름의 두께는 임의이지만, 20 $\mu$ m 이상 300 $\mu$ m 이하인 것이 바람직하다.
- [0096] 본 발명에 있어서, 기능성 접착 용이층은, 후술하는 평가 방법에 의한 경화형 잉크 인쇄층과의 밀착 잔존 면적이, 전체의 90% 이상인 것이 바람직하고, 99% 이상인 것이 더욱 바람직하다. 물론, 가장 바람직하게는 100%이다.
- [0097] 기능성 접착 용이층은, 상술한 바와 같이 대전 방지제를 함유하고 있는 것이 바람직하고, 표면 고유 저항값이  $1.0 \times 10^{13} \Omega/\text{sq}$  이하인 것이 바람직하다. 더욱 바람직하게는  $1.0 \times 10^{12} \Omega/\text{sq}$  이하, 특히 바람직하게는  $1.0 \times 10^{11} \Omega/\text{sq}$  이하이다. 하한은 특별히 마련하지 않지만,  $1.0 \times 10^5 \Omega/\text{sq}$  이상이어도 바람직하고,  $1.0 \times 10^6 \Omega/\text{sq}$  이상이어도 바람직하다.
- [0098] 기능성 접착 용이층은, 후술하는 평가 방법에 의한 핀 홀상 크레이터링 개수가 5개/m<sup>2</sup> 이하인 것이 바람직하다. 핀 홀상 크레이터링 개수는 적을수록 바람직하고, 가장 바람직하게는 물론 0개/m<sup>2</sup>이다.
- [0099] 본 발명의 공동 함유 폴리에스테르계 접착 용이 필름의 기능성 접착 용이층은, 150 $^{\circ}$ C 30분 가열 후의 물 접촉각이 50 내지 90 $^{\circ}$  인 것이 바람직하다. 나아가 55 내지 85 $^{\circ}$  가 바람직하다. 이 물 접촉각이 90 $^{\circ}$  이하인 경우, 공동 함유 폴리에스테르계 접착 용이 필름은, 가공 공정에서의 코팅 누락이나 인쇄 누락을 억제할 수 있다. 이 물 접촉각은 작은 것이 바람직하지만, 폴리에스테르 수지를 포함시키고 있는 경우에는, 50 $^{\circ}$  이상이어도 바람직하다. 또한, 기능성 접착 용이층의 150 $^{\circ}$ C 30분 가열 후에 의한 디요오도메탄의 접촉각이 10 내지 60 $^{\circ}$  인 것이 바람직하다. 디요오도메탄의 접촉각이 60 $^{\circ}$  이하인 경우, 공동 함유 폴리에스테르계 접착 용이 필름은, 가공 공정에서의 코팅 누락이나 인쇄 누락을 억제할 수 있다. 디요오도메탄의 접촉각이 10 $^{\circ}$  이상인 경우, 공동 함유 폴리에스테르계 접착 용이 필름은, 가공 공정의 코팅과 원단의 밀착성을 향상시킬 수 있다.
- [0100] 본 발명의 공동 함유 폴리에스테르계 접착 용이 필름의 기능성 접착 용이층은, 85 $^{\circ}$ C 85% RH 72시간 후의 물 접촉각이 46 내지 90 $^{\circ}$  인 것이 바람직하다. 나아가 50 내지 85 $^{\circ}$  가 바람직하다. 이 물 접촉각이 90 $^{\circ}$  이하인 경우, 공동 함유 폴리에스테르계 접착 용이 필름은, 장기 창고 보관 후에 가공할 때에, 코팅 누락이나 인쇄 누락을 억제할 수 있다. 이 물 접촉각은 작은 것이 바람직하지만, 폴리에스테르 수지를 포함시키고 있는 경우에는, 46 $^{\circ}$  이상이어도 바람직하다. 또한, 기능성 접착 용이층의 85 $^{\circ}$ C 85% RH 72시간 후의 디요오도메탄의 접촉각이 10 내지 60 $^{\circ}$  인 것이 바람직하다. 디요오도메탄의 접촉각이 60 $^{\circ}$  이하인 경우, 공동 함유 폴리에스테르계 접착

용이 필름은, 장기 창고 보관 후에 가공할 때에, 코팅 누락이나 인쇄 누락을 억제할 수 있다. 디요오도메탄의 접촉각이 10° 이상인 경우, 공동 함유 폴리에스테르계 접착 용이 필름은, 가공 공정의 코팅과 원단의 밀착성을 향상시킬 수 있다.

[0101] 이상에 의해, 본 발명에 관한 공동 함유 폴리에스테르계 접착 용이 필름은, 공동 함유층 A가 실리콘 수지를 미량 함유함으로써 예를 들어 가공 공정에 있어서 폴리프로필렌 수지의 열 열화를 억제할 수 있고 공동 발현성을 유지할 수 있다. 그 때문에, 본 발명에 관한 공동 함유 폴리에스테르계 접착 용이 필름은, 겉보기 밀도가 0.80 내지 1.20이어도 우수한 경량성, 제막성, 은폐성 및 백색도를 갖는다.

[0102] 따라서, 본 발명에 관한 공동 함유 폴리에스테르계 접착 용이 필름은, 라벨, 카드, 포장 재료, 편광판이나 적층 세라믹 콘덴서 제조 시 등에 사용하는 이형 필름 등의 기재 용도로서 적합하게 사용된다.

[0103] **실시예**

[0104] 이하에 실시예를 들어서 본 발명을 구체적으로 설명한다. 또한, 본 발명은 이하에 설명하는 실시예에 한정되지 않는다. 또한, 실시예 및 비교예에 있어서의 각 평가 항목은 다음 방법으로 측정하였다.

[0105] (1) 제막성

[0106] 후술하는 공동 함유 폴리에스테르계 접착 용이 필름 제작에 있어서 기재하는 제막 조건에서, 제막 시간 2시간으로 제조했을 때의 파단 횟수로 이하와 같이 평가를 행하였다.

[0107] ○: 파단 없음

[0108] △: 1 내지 3회 파단

[0109] ×: 4회 이상 파단하고, 제막 불가

[0110] (2) 겉보기 밀도

[0111] 공동 함유 폴리에스테르계 접착 용이 필름을 5.0cm 사방의 정사각형으로 4매 잘라내고, 4매를 중첩하여 마이크로미터를 사용하여 유효 숫자 4자리로, 총 두께의 장소를 옮겨서 10점 측정하고, 4매 중첩한 두께의 평균값을 구하였다. 이 평균값을 4로 제산하여 유효 숫자 3자리로 반올림하고, 1매당의 평균 두께(t: μm)로 하였다. 동시료 4매의 질량(w: g)을 유효 숫자 4자리로 자동 상명 천칭을 사용하여 측정하고, 다음 식에 의해 겉보기 밀도를 구하였다. 또한, 겉보기 밀도는 유효 숫자 3자리로 반올림하였다.

[0112] 겉보기 밀도(g/cm<sup>3</sup>)=w/(5.0×5.0×t×10<sup>-4</sup>×4)

[0113] (3) 전광선 투과율

[0114] 헤이즈 미터(닛폰 덴쇼쿠 고교사제, NDH5000)를 사용하여 측정하고, 필름 두께 50μm당의 값으로 환산하였다. 마찬가지로 측정을 3회 행하고, 그의 산술 평균값을 채용하였다.

[0115] (4) 색조 b값

[0116] 색조b 값은, 닛폰 덴쇼쿠사제 색차계(ZE6000)를 사용하여, JIS-8722에 의해 측정하였다. 색조 b값이 작을수록, 백색도가 높고, 황색기가 약하다고 판단한다.

[0117] (5) 150℃ 30분 가열 후의 물 접촉각

[0118] 기어 오븐에서 150°의 분위기 하에서 시료를 30분 가열 후, FACE 접촉각계(교와 가이덴 가가꾸 가부시끼가이샤 제, CA-X형)를 사용하여, 기능성 접착 용이층 표면의 적하 1분 후에 있어서의 증류수와의 접촉각을 측정하였다. 또한, 각 시료에 대해서 5회 측정을 행하고, 측정값의 최댓값, 최솟값을 제외한 3개의 측정값의 평균값을 접촉각으로 하였다.

[0119] (6) 150℃ 30분 가열 후의 디요오도메탄 접촉각

[0120] 기어 오븐에서 150°의 분위기 하에서 시료를 30분 가열 후, FACE 접촉각계(교와 가이덴 가가꾸 가부시끼가이샤 제, CA-X형)를 사용하여, 기능성 접착 용이층 표면의 적하 1분 후에 있어서의 디요오도메탄과의 접촉각을 측정하였다. 또한, 각 시료에 대해서 5회 측정을 행하고, 측정값의 최댓값, 최솟값을 제외한 3개의 측정값의 평균값을 접촉각으로 하였다.

- [0121] (7) 85℃ 85% RH 72시간 후의 물 접촉각
- [0122] 향온 항습기로 85℃ 85% RH의 분위기 하에서 시료를 72시간 방치 후, FACE 접촉각계(교와 가이덴 가가꾸 가부 시끼가이샤제, CA-X형)를 사용하여, 기능성 접착 용이층 표면의 적하 1분 후에 있어서의 증류수와의 접촉각을 측정하였다. 또한, 각 시료에 대해서 5회 측정을 행하고, 측정값의 최댓값, 최솟값을 제외한 3개의 측정값의 평균값을 접촉각으로 하였다.
- [0123] (8) 85℃ 85% RH 72시간 후의 디요오도메탄 접촉각
- [0124] 향온 항습기로 85℃ 85% RH의 분위기 하에서 시료를 72시간 방치 후, FACE 접촉각계(교와 가이덴 가가꾸 가부 시끼가이샤제, CA-X형)를 사용하여, 기능성 접착 용이층 표면의 적하 1분 후에 있어서의 디요오도메탄과의 접촉각을 측정하였다. 또한, 각 시료에 대해서 5회 측정을 행하고, 측정값의 최댓값, 최솟값을 제외한 3개의 측정값의 평균값을 접촉각으로 하였다.
- [0125] (9) 폴리디메틸실록산 함유량의 측정
- [0126] CDC13(중클로로포름)/HFIP-d(중핵사플루오로이소프로판올)(1/1 용량비) 0.1ml에 용해 후, TCE(테트라클로로에탄)-d를 0.5ml 첨가하여 130℃에서 용해하였다. 그 용액을 120℃에서 H-NMR 측정을 실시하고, 얻어진 성분의 적분값의 비율로부터 폴리디메틸실록산의 질량 비율을 산출하였다. 폴리디메틸실록산의 피크는 NMR 스펙트럼의 0.2ppm 부근에 검출된 피크를 사용하였다. 공동 함유층 A 중의 폴리디메틸실록산의 함유량은 층 비율을 사용하여 산출하였다. 실리콘 수지는 가교되어 있고 불용 성분이 많기 때문에, 첨가량의 정량이 곤란하지만, 상기 방법을 사용하면 실리콘 수지 중의 가용분의 폴리디메틸실록산은 정량할 수 있다. 실리콘 수지 첨가량과 폴리디메틸실록산 함유량이 상관하는 것을 확인할 수 있다.
- [0127] (10) 폴리프로필렌 수지 함유량과 폴리디메틸실록산 함유량의 질량비 측정
- [0128] 상기 내용과 마찬가지로 H-NMR 측정을 실시하고, 얻어진 NMR 스펙트럼 중의 폴리프로필렌 수지와 폴리디메틸실록산의 피크의 적분값의 비율로부터의 질량 비율을 산출하였다.
- [0129] (11) UV 잉크와의 밀착성
- [0130] 공동 함유 폴리에스테르계 접착 용이 필름의 기능성 접착 용이층 상에, UV 잉크[T&K TOKA(주)제, 상품명 「BEST CURE(등록 상표) UV161남S」]를 사용하여, 인쇄기[(주)메이세이사쿠쇼제, 상품명 「RI 테스터」]로 인쇄를 실시하고, 이어서 잉크층을 도포한 필름에 고압 수은등을 사용하여 40mJ/cm<sup>2</sup>의 자외선을 조사하여, 자외선 경화형 잉크를 경화시켰다. 이어서, 니치반제 셀로판 접착 테이프(CT405AP-24)를 사용하여, 폭 24mm, 길이 50mm를 잘라내고, 잉크층 표면에 공기가 혼입되지 않도록 헨디 고무 롤러로 완전히 부착시킨다. 그 후, 수직으로 셀로판 접착 테이프를 뜯어, 24mm×50mm의 영역에 있어서, 인쇄층의 잔존 면적을 관찰하고, 하기의 기준으로 판단하였다.
- [0131] ○: 인쇄층의 잔존 면적이 전체의 99% 이상
- [0132] △: 인쇄층의 잔존 면적이 전체의 90% 이상, 99% 미만
- [0133] ×: 인쇄층의 잔존 면적이 전체의 90% 미만
- [0134] 본 발명에 있어서는 90% 이상을 합격으로 하였다.
- [0135] (12) 대전 방지성(표면 고유 저항값)
- [0136] 공동 함유 폴리에스테르계 접착 용이 필름을 5.00cm 사방의 정사각형으로 3매 잘라내서 시료로 하였다. 표면 고유 저항값을 표면 저항 측정기(닛토 세코아나리크제 하이레스타 MCP-HT800)를 사용하고, 인가 전압 500V, 23℃·65% 습도 하에서 JIS K6911 준거로 각 3매씩 측정하여 평균값으로 하였다.
- [0137] (13) 외관 크레이터링 판정
- [0138] 공동 함유 폴리에스테르계 접착 용이 필름 제막의 길이 방향(세로 방향 혹은 기계 방향이라고도 함) 300mm×폭 방향 210mm의 직사각형 필름을 임의로 10매 잘라내고, 기능성 접착 용이층을 3파장 LED등 하에서 목시 관찰에 의해 핀 홀상 크레이터링 개수를 세어 1m<sup>2</sup>당으로 환산하여 평가하였다.
- [0139] ○: 필름 1m<sup>2</sup>당 핀 홀상 크레이터링 개수가 0개 이상 5개 이하

- [0140] △: 필름 1m<sup>2</sup>당 편 홀상 크레이터링 개수가 6개 이상 10개 이하
- [0141] ×: 필름 1m<sup>2</sup>당 편 홀상 크레이터링 개수가 10개를 초과한다
- [0142] 본 발명에 있어서는, 5개 이하를 합격으로 하였다.
- [0143] (실시에 1)
- [0144] [산화티타늄 마스터 펠릿(M1)의 제조]
- [0145] 극한 점도 0.62의 폴리에틸렌테레프탈레이트 수지 50질량%에 평균 입자경 0.3 $\mu$ m(전현법)의 아나타아제형 이산화티타늄을 50질량% 혼합하였다. 그리고, 그의 혼합물을 벤트식 2축 압출기에 공급하고, 혼련하여 산화티타늄 함유 마스터 펠릿(M1)을 제조하였다.
- [0146] [실리콘 수지 S의 제조]
- [0147] 열경화형 실리콘 수지(신에쓰 가가꾸사제, KS-774)를 용제 회석하고, 상기 실리콘 수지 100질량부에 대하여, 촉매(신에쓰 가가꾸사제, CAT-PL-3)를 3질량부 첨가하고, 150℃ 60초 가열하였다. 그 가열 후, 경화한 실리콘 수지를 파우더상으로 하고, 실리콘 수지 S를 얻었다.
- [0148] [미연신 필름의 제조]
- [0149] 극한 점도 0.62의 폴리에틸렌테레프탈레이트 수지 93질량% 및 MFR=2.5, Mw=320000, Mw/Mn=4.0, 하중 힘 온도 =92℃의 폴리프로필렌 수지 6.92질량%, 실리콘 수지 S800ppm을 혼합하였다. 그리고, 그의 혼합물을 진공 건조를 실시하고, 공동 함유층 A의 원료로 하였다. 한편, 상기 산화티타늄 함유 마스터 펠릿(M1) 30질량%와 극한 점도 0.62의 폴리에틸렌테레프탈레이트 수지 70질량%를 펠릿 혼합하였다. 그리고, 그의 혼합물을 진공 건조를 실시하고, 제1 피복층 B1 및 제2 피복층 B2의 원료로 하였다. 이들의 원료를 각각의 압출기에 공급하고, 285℃에서 용융하고, 공동 함유층 A, 제1 피복층 B1 및 제2 피복층 B2가 B1/A/B2의 순이 되도록 적층하였다. 그 적층체를, 두께 비율이 10/80/10이 되도록 피드 블록으로 접합하였다. 그 접합체를, T 다이로부터 30℃로 조절된 냉각 드럼 상에 압출하고, 2중 3층 구성의 미연신 필름을 제조하였다.
- [0150] [기능성 접착 용이층]
- [0151] (양이온계 대전 방지제 A)
- [0152] N,N-디메틸-1,3-프로판디아민 116g과 탄소수 17의 스테아르산 285g을 사용하여 100℃, 질소 분위기 하에서 10시간 에스테르화 반응을 행하고, 4급화 용매로서 테트라히드로푸란을 첨가하여, 대상 아민에 디메틸황산을 규정량 투입하고, 70℃, 10시간 정도 반응시켰다. 반응 후, 감압에서 용매를 증류 제거한 후, 이소프로판올을 첨가하여, 원하는 고형분 농도로 조절하고, 4급 암모늄에토설페이트염을 갖는 양이온계 대전 방지제 A의 이소프로판올 용액을 얻었다.
- [0153] (폴리카르보네이트 구조를 갖는 우레탄 수지 B의 중합)
- [0154] 기(機), 덤로스 냉각기, 질소 도입관, 실리카겔 건조관 및 온도계를 구비한 4구 플라스크에, 4,4-디시클로헥실메탄디이소시아네이트 22질량부, 수 평균 분자량 700의 폴리에틸렌글리콜모노메틸에테르 20질량부, 수 평균 분자량 2100의 폴리헥사메틸렌카르보네이트디올 53질량부, 네오헨틸글리콜 5질량부 및 용제로서 아세톤 84.00질량부를 투입하고, 질소 분위기 하에서, 75℃에서 3시간 교반하고, 반응액이 소정의 아민 당량에 달한 것을 확인하였다. 이어서, 헥사메틸렌디이소시아네이트를 원료로 한 이소시아누레이드 구조를 갖는 폴리이소시아네이트 화합물(아사히 가세이 케미컬즈제, 듀라네이트(등록 상표) TPA, 3관능) 16질량부를 투입하고, 질소 분위기 하에서, 75℃에서 1시간 교반하고, 반응액이 소정의 아민 당량에 달한 것을 확인하였다. 그 후, 반응액 온도를 50℃로 낮추고, 메틸에틸케톡심 7질량부를 적하하였다. 이 반응액을 40℃에까지 강온한 후, 폴리우레탄 프리폴리머 용액을 얻었다. 이어서, 고속 교반 가능한 호모 디스퍼를 구비한 반응 용기에, 물 450g을 첨가하고, 25℃로 조정하여, 2000min<sup>-1</sup>로 교반 혼합하면서, 폴리우레탄 프리폴리머 용액을 첨가하여 수분산하였다. 그 후, 감압 하에서, 아세톤 및 물의 일부를 제거함으로써, 수분산성 우레탄 수지 B의 고형분 35질량%의 용액을 조제하였다.
- [0155] (블록 이소시아네이트 가교제 C의 중합)
- [0156] 교반기, 온도계, 환류 냉각관을 구비한 플라스크에 헥사메틸렌디이소시아네이트를 원료로 한 이소시아누레이드 구조를 갖는 폴리이소시아네이트 화합물(아사히 가세이 케미컬즈제, 듀라네이트(등록 상표) TPA) 100질량부, 프

로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 55질량부, 폴리에틸렌글리콜모노메틸에테르(평균 분자량 750) 30질량부를 투입하고, 질소 분위기 하에서, 70℃에서 4시간 유지하였다. 그 후, 반응액 온도를 50℃로 낮추고, 메틸에틸케톡심 47질량부를 적하하였다. 반응액의 적외 스펙트럼을 측정하고, 이소시아네이트기의 흡수가 소실된 것을 확인하고, 물 210질량부를 첨가하여 옥심 블록 이소시아네이트 가교제 (C)의 고형분 40질량%의 수분산액을 얻었다. 당해 블록 이소시아네이트 가교제의 관능기 수는 3, NCO 당량은 170이다.

[0157] (공중합 폴리에스테르 수지 D-1의 중합)

[0158] 교반기, 온도계 및 부분 환류식 냉각기를 구비하는 스테인레스 스틸제 오토클레이브에, 디메틸테레프탈레이트 194.2질량부, 디메틸이소프탈레이트 184.5질량부, 디메틸-5-나트륨술폰이소프탈레이트 14.8질량부, 네오펜틸글리콜 185질량부, 에틸렌글리콜 188질량부 및 테트라-n-부틸타타네이트 0.2질량부를 투입하고, 160℃로부터 220℃의 온도에서 4시간 걸쳐서 에스테르 교환 반응을 행하였다. 이어서 255℃까지 승온하고, 반응계를 서서히 감압한 후, 30Pa의 감압 하에서 1시간 30분 반응시켜, 공중합 폴리에스테르 수지 (D-1)을 얻었다. 얻어진 공중합 폴리에스테르 수지 (D-1)은 담황색 투명이었다. 공중합 폴리에스테르 수지 (D-1)의 환원 점도를 측정할 바, 0.40dl/g이었다. DSC에 의한 유리 전이 온도는 65℃였다.

[0159] (폴리에스테르 수분산체 Dw-1의 조제)

[0160] 교반기, 온도계와 환류 장치를 구비한 반응기에, 공중합 폴리에스테르 수지 (D-1) 25질량부, 에틸렌글리콜모노-n-부틸에테르 10질량부를 넣고, 110℃에서 가열, 교반하여 수지를 용해하였다. 수지가 완전히 용해된 후, 물 65질량부를 폴리에스테르 용액에 교반하면서 서서히 첨가하였다. 첨가 후, 액을 교반하면서 실온까지 냉각하고, 고형분 25질량%의 유백색의 폴리에스테르 수분산체 (Dw-1)을 제작하였다.

[0161] (실시에 1)

[0162] 기능성 접착 용이층을 구성하는 도포 화합물의 도포액 중의 고형분은 이하와 같다.

[0163] 기능성 접착 용이층에 포함되는 고형분의 총합을 100질량%로 한다.

[0164] · 양이온계 대전 방지제 A: 6.2질량%

[0165] · 폴리카르보네이트 구조를 갖는 우레탄 수지 B: 22.8질량%

[0166] · 블록 이소시아네이트 가교제 C: 10.9질량%

[0167] · 폴리에스테르 수지 Dw-1: 54.6질량%

[0168] · 실리콘계 계면 활성제: 0.4질량%

[0169] · pH 조정제(탄산수소나트륨): 2.4질량%

[0170] 우레탄 수지 (B)/가교제 (C)/폴리에스테르 수지 (Dw-1)의 고형분 질량비가 28/12/60이다.

[0171] [공동 함유 폴리에스테르계 접착 용이 필름 제작]

[0172] 다음과 같은 제막 조건에서 공동 함유 폴리에스테르계 접착 용이 필름을 제작하였다. 즉, 얻어진 미연신 필름을, 가열 롤을 사용하여 70℃로 균일 가열하고, 주축이 다른 2대의 님롤 사이에서 3.4배로 세로 연신하였다. 이때, 미연신 필름의 보조 가열 장치로서, 님롤 중간부에 금 반사막을 구비한 적외선 가열 히터(정격 20W/cm)를 필름의 양면에 대향하여 설치(필름 표면으로부터 1cm의 거리), 가열하였다. 이와 같이 하여 얻어진 1축 연신 필름의 편면에, 상기한 도포 구성을 사용하여, 리버스 그라비아 코팅법에 의해 WET 도공량이 7g/m<sup>2</sup>가 되도록 도포한 후 텐터에 유도하고, 140℃로 가열하여 4.0배로 가로 연신하고, 폭 고정하여, 235℃에서 열처리를 실시하고, 추가로 210℃에서 폭 방향으로 3% 완화시킴으로써, 필름 두께 50μm, 기능성 접착 용이층 두께 0.11g/m<sup>2</sup>의 공동 함유 폴리에스테르계 접착 용이 필름을 얻었다. 겉보기 밀도, 물 접촉각, 디요오도메탄 접촉각, 색조 b값, 전광선 투과율 및 제막성의 결과를 표 1에 나타내었다. 또한, 기능성 접착 용이층 표면의 60도 정반사에 있어서의 글로스값은 70%이고, 광택감이 우수한 기능성 접착 용이층이었다.

[0173] (실시에 2, 3, 5)

[0174] 실시예 1에 있어서, 공동 함유층 A의 원료 비율을 표 1과 같이 변경한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 공동 함유 폴리에스테르계 접착 용이 필름을 얻었다.

[0175] (실시에 4)

- [0176] 실시예 1에 있어서, 공동 함유층 A의 원료 비율과 층 비율을 표 1과 같이 변경하고, 기능성 접착 용이층의 도포 조성을 이하로 변경한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 공동 함유 폴리에스테르계 접착 용이 필름을 얻었다.
- [0177] 기능성 접착 용이층을 구성하는 화합물의 도포액 중의 고형분은 이하와 같다.
- [0178] 기능성 접착 용이층에 포함되는 고형분의 총합을 100질량%로 한다.
- [0179] · 콜로이드 실리카 입자 (E)(평균 입자경: 450nm): 48.8질량%
- [0180] · 양이온계 대전 방지제 A: 2.1질량%
- [0181] · 폴리카르보네이트 구조를 갖는 우레탄 수지 B: 12.2질량%
- [0182] · 블록 이소시아네이트 가교제 C: 12.2질량%
- [0183] · 폴리에스테르 수지 Dw-1: 24.4질량%
- [0184] · 실리콘계 계면 활성제: 0.1질량%
- [0185] · pH 조정제(탄산수소나트륨): 0.2질량%
- [0186] 우레탄 수지 (B)/가교제 (C)/폴리에스테르 수지 (Dw-1)의 질량비가 25/25/50이다.
- [0187] 상기 기능성 접착 용이층의 구성으로 하고, WET 도공량을 10g/m<sup>2</sup>로 변경한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로, 건조 후의 기능성 기능성 접착 용이층 두께 0.55g/m<sup>2</sup>의 공동 함유 폴리에스테르계 접착 용이 필름을 얻었다. 또한 기능성 접착 용이층 표면의 60도 정반사에 있어서의 글로스값은 9.0%이고, 매트감이 우수한 기능성 접착 용이층을 얻었다.
- [0188] (비교예 1)
- [0189] 실시예 1에 있어서, 공동 함유층 A의 실리콘 수지를 0ppm, 폴리에틸렌테레프탈레이트 수지를 93.08질량%로 변경 및 기능성 접착 용이층을 마련하지 않은 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 공동 함유 폴리에스테르계 필름을 얻었다. 비교예 1의 공동 함유 폴리에스테르계 필름에서는, 겉보기 밀도가 1.20g/cm<sup>3</sup>를 초과하기 때문에, 경량성이나 쿠션성이 나빠졌다. 질량이 큰 점에서 제조 비용도 높아진다. 또한, 비교예 1의 공동 함유 폴리에스테르계 필름은, 전광선 투과율도 높고, 실시예 1 내지 5에 비하여 은폐성도 나쁘고, 기능성 접착 용이층이 없음으로써 UV 잉크 밀착성이 부족하고, 대전 방지성도 발현되지 않고 정전기에 의해 필름끼리가 흡착하는 등 취급성이 고려되는 것이었다.
- [0190] (비교예 2)
- [0191] 실시예 1에 있어서, 전술한 층 비율을 0%로 한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 공동 함유 폴리에스테르계 접착 용이 필름을 얻었다. 전광선 투과율이 약간 높고, 실시예 1 내지 5에 비하여 은폐성이 나빠졌다. 또한 색조 b값이 크고, 실시예 1 내지 5에 비하여 백색도가 약간 낮고, 황색기가 강하였다. 또한, 비교예 2의 공동 함유 폴리에스테르계 접착 용이 필름은, 실리콘 수지의 영향에 의해, 얻어진 기능성 접착 용이층의 외관은 핀 홀 크레이터링의 결점이 보였다. 또한 기능성 접착 용이층에 도포한 UV 잉크도 마찬가지로 핀 홀 크레이터링의 결점 누락이 발생하고, 밀착성도 떨어지는 결과였다. 비교예 2는, 제작한 공동 함유 폴리에스테르계 접착 용이 필름에 대한 가공 공정에서의 코팅 누락이나 다음 공정에 있어서의 인쇄 누락을 억제할 수 없다.
- [0192] (비교예 3)
- [0193] 실시예 1에 있어서, 공동 함유층 A의 원료 비율을 표 1과 같이 변경한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 공동 함유 폴리에스테르계 접착 용이 필름을 얻었다. 비교예 3의 공동 함유 폴리에스테르계 접착 용이 필름에서는, 겉보기 밀도가 0.80g/cm<sup>3</sup>보다 낮은 점에서, 필름 자체의 탄력감이 약하고, 표면 강도도 저하되는 결과였다. 비교예 3의 제막성은, 실시예 1 내지 5의 제막성에 비교하여 나빠졌다.
- [0194] 이상에 의해, 본 발명에 관한 공동 함유 폴리에스테르계 접착 용이 필름은, 공동 함유층 A가 실리콘 수지를 미량 함유함으로써 예를 들어 가공 공정에 있어서 폴리프로필렌 수지의 열 열화를 억제할 수 있고 공동 발현성을 유지할 수 있다. 그 때문에, 본 발명에 관한 공동 함유 폴리에스테르계 접착 용이 필름은, 접착 용이성이 우수하고, 겉보기 밀도가 0.80 내지 1.20이어도 우수한 경량성, 제막성, 은폐성 및 백색도를 갖는다. 특히 실시예 1 내지 5에 관한 공동 함유 폴리에스테르계 접착 용이 필름은, 접착 용이성이 우수하고, 겉보기 밀도가 0.80 내

