

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁶

C08J 9/00

C08J 5/18

B32B 27/36

C08J 7/04

(45) 공고일자 1996년03월27일

(11) 공고번호 96-004143

(21) 출원번호	특1991-0005565	(65) 공개번호	특1991-0018453
(22) 출원일자	1991년04월08일	(43) 공개일자	1991년11월30일
(30) 우선권 주장	2-95941 1990년04월10일 일본(JP) 3-32067 1991년01월30일 일본(JP)		
(71) 출원인	도오요오 보오세끼 가부시끼가이샤 다끼자와 사부로오 1996년03월27일		

(72) 발명자

하마노 아끼도

일본국 시가켄 오오즈시 가다다 2쵸오메 1반 1고오 도오요오 보오세끼
가부시끼가이샤 소오고오 겐꾸우쇼 내
구마노 가쓰후미

일본국 시가켄 오오즈시 가다다 2쵸오메 1반 1고오 도오요오 보오세끼
가부시끼가이샤 소오고오 겐꾸우쇼 내
이또오 가쓰야

일본국 시가켄 오오즈시 가다다 2쵸오메 1반 1고오 도오요오 보오세끼
가부시끼가이샤 소오고오 겐꾸우쇼 내
다가 아쓰시

일본국 시가켄 오오즈시 가다다 2쵸오메 1반 1고오 도오요오 보오세끼
가부시끼가이샤 소오고오 겐꾸우쇼 내
구제 가쓰야끼

일본국 시가켄 오오즈시 가다다 2쵸오메 1반 1고오 도오요오 보오세끼
가부시끼가이샤 소오고오 겐꾸우쇼 내

(74) 대리인

장용식, 이윤민

심사관 : 이재웅 (특허공보 제4393호)(54) 공동 함유 폴리에스테르계 필름 및 적층체**요약**

내용 없음.

대표도**도1****명세서**

[발명의 명칭]

공동 함유 폴리에스테르계 필름 및 적층체

[도면의 간단한 설명]

제 1 도는 본 발명에 사용하는 미연신 쉬트의 두께방향으로 절단한 요부의 단면도.

제 2 도는 제 1 도에 표시하는 쉬트를 Z방향과 Y방향(지면에 대하여 직교하는 방향)으로 연신하여 얻어지는 공동함유 폴리에스테르 필름의 두께방향으로 절단한 요부의 단면도.

제 3 도는 제 2 도에 표시한 필름중의 미립자 및 공동(空洞)의 단면도.

제 4 도는 제 2 도에 표시한 필름중의 미립자의 단면도.

제 5 도는 본 발명에 사용하는 미연신 쉬트의 표면과 평행인 방향으로 절단한 요부의 단면도.

제 6 도는 제 5 도에 표시하는 쉬트를 Z방향(지면에 대하여 직교하는 방향)과 Y방향으로 연신하여 얻어지는 공동함유 폴리에스테르 필름의 표면과 평행한 방향으로 절단한 요부의 단면도.

제 7 도는 제 5 도에 표시한 필름중의 미립자 및 공동의 단면도.

제 8 도는 제 5 도에 표시한 필름중의 미립자의 단면도.

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 레이블(label), 포스터 기록지, 포장재료 등의 기재로서 사용되는 폴리에스테르계 필름에 관하여, 상세하게는 그 표면에 접착테이프를 첨부하여 벗겼을때, 그 표면부분이 벗겨지지 않는 표면 강도가 뛰어나고, 그리고 미세한 공동을 다수 갖는 연신된 폴리에스테르계 필름과, 그 필름을 사용한 적층체에 관한 것이다.

합성수지를 주원료로 하여 만들어지는 합성지는, 천연지에 비하여, 내수성, 흡습에 대한 치수안정성, 표면광활성, 인쇄의 광택성과 선명성, 및 기계적 강도 등에 우수하다. 따라서, 근년, 이들의 장점을 살린 용도의 전개가 진행되고 있다.

합성지의 주원료로서는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리에스테르 등이 사용되고 있다. 이들중에도 폴리에틸렌테레프탈라이트를 대표하는 폴리에스테르는, 내열성이 높은 점이나 강인한 점에서 합성지의 원료로서 뛰어나고 광범한 용도의 전개가 가능하다.

폴리에스테르를 주원료로 하여 종이와 유사한 기능을 갖는 필름을 제조하는 방법으로서 종래 이하의 방법이 제안되어 있다.

(i) 미세한 공동을 필름내부에 다량으로 함유시킨다.

(ii) 통상의 평탄한 폴리에스테르 필름을 샌드블라스트 처리함으로써 그 표면을 조면화한다.

(iii) 통상의 평탄한 폴리에스테르 필름을 케미칼 에칭처리함으로써 그 표면을 조면화한다.

(iv) 통상의 평탄한 폴리에스테르 필름을 매트화처리함(매트제를 바인더와 더불어 적층한다)으로써 표면을 조면화한다.

이들중에서 상기 (i)의 방법은 필름자체를 경량화할 수 있으며, 적당한 유연성을 부여할 수 있으므로 선명한 인쇄나 전사가 가능하게 된다는 잇점이 있다.

종래 미세한 공동을 필름 내부에 생성시키는 방법으로서, 폴리에스테르와 이 폴리에스테르에 대하여 상용하지 않는 폴리머를 압출기로 용융 혼련하고, 이 혼련물을 쉬트화함으로써 폴리에스테르중에 그 폴리머가 미립자상으로 분산된 쉬트를 얻어, 다음에 그 쉬트를 연신함으로써 폴리머로 이루어지는 미립자와 폴리에스테르와의 경계를 박리시키는 것으로 미립자의 주위에 공동을 발생시키는 방법이 제안되어 있다.

공동발생을 위하여 사용되는 폴리에스테르에 상용하지 않는 폴리머로서, 폴리올레핀계 수지를 사용하는 방법(예를들면, 특개소 49-134755호 공보)나, 폴리스티렌계 수지를 사용하는 방법(예를들면, 특개소 49-2016호 공보, 특개소 54-29550호 공보)나, 폴리알릴레이트 수지를 사용하는 방법(예를들면, 특개소 58-28097호 공보) 등 다수 제안되어 있다.

이들의 폴리머 중에서 폴리스티렌과 폴리프로필렌은, 공동이 생기기 쉬운점이나 염가인 점에서 바람직하다.

그러나, 상기 방법으로 얻어진 공동을 갖는 폴리에스테르 필름(이하, 공동함유 폴리에스테르 필름이라 함)은, 그 표면에 접착테이프를 첨부한 후 벗기려 하면, 표면부분이 벗겨져 버린다는 결점이 있었다.

또 공동함유 폴리에스테르 필름을 기재로서 사용하여 필름의 표면을 점착가공하거나 라미네이트 가 공하여 레이블이나 포장재료를 작성하였을때 기재가 벗겨지기 쉽다라는 결점도 있었다.

이와같은 결점을 해소하기 위하여 필름의 표면에 벗겨짐에 대하여 강한충을 공압출하는 법, 라미네이트법 또는 코트법에 의하여 적층하는 것이 고려된다. 그러나, 이와같은 방법을 실시하려면 새로운 설비를 필요로 하고 또한 가공공정이 복잡하게 된다.

본 발명의 공동함유 폴리에스테르계 필름은, 상기의 문제를 해결하기 위하여 이루어진 것으로, 폴리에스테르와, 이 폴리에스테르에 대하여 상용하지 않는 열가소성 수지를 함유하는 수지조성물로 이루어지는 쉬트를 적어도 1축으로 연신함으로써 얻어지고 주로 그 폴리에스테르로 이루어지는 필름기재와, 그 필름기재중에 분산된 주로 상기 열가소성 수지로 이루어지는 미립자와 이 미립자의 주위에 형성된 미세한 공동을 갖고, 그 표층의 두께 3 μ m까지의 공동률은 4체적% 이하이고, 그 필름의 평균 공동률은 8체적% 이상 50체적% 이하이다.

바람직한 실시태양에 있어서 상기 표층의 공동률은 0~3체적%이다.

더욱 바람직한 실시태양에 있어서는 상기 필름의 평균공동률이 8~30체적%이다.

더욱 바람직한 실시태양에 있어서는 상기 표층의 두께가 4~30 μ m이다.

더욱 바람직한 실시태양에 있어서는 상기 미립자의 상기 쉬트의 연신방향으로 길게 형성되고, 그 미립자의 장축직경이 1~50 μ m, 두께가 10 μ m 이하, 장축직경과 두께의 비가 2~100이다.

더욱 바람직한 실시태양에 있어서는 상기 미립자는 장축직경이 3~40 μ m, 두께가 1~7 μ m, 장축직경과 두께의 비가 3~300이다.

더욱 바람직한 실시태양에 있어서는 상기 표층내에 존재하는 미립자는 입자직경은, 내층내에 존재하는 미립자의 입자직경에 비하여 작다.

더욱 바람직한 실시태양에 있어서는, 상기 열가소성 수지의 상기 수지조성물에 대한 함유비율은, 1

~40중량%이다.

더욱 바람직한 실시태양에 있어서는 상기 열가소성 수지의 상기 수지조성물에 대한 함유비율은, 5~30중량%이다.

더욱 바람직한 실시태양에 있어서는 상기 열가소성 수지가 폴리스티렌계 수지, 폴리올레핀계 수지, 폴리아미드계 수지, 폴리아크릴계 수지, 셀룰로오스계 수지, 석유 수지, 합성고무, 천연고무, 폴리 카보네이트수지, 폴리술폰계 수지, 폴리아크릴레이트계 수지, 및 폴리에스테르계 수지로 구성되는 군으로부터 선정된 적어도 일종이다.

더욱 바람직한 실시태양에 있어서는 상기 열가소성 수지가 n-헥산 추출분이 5.0중량% 이하의 폴리스티렌계 수지이다.

더욱 바람직한 실시태양에 있어서는 상기 폴리에스테르가 주로 에틸렌글리콜과 테레프탈산 또는 그 유도체를 반응시켜서 얻어지는 것이다.

본 발명의 적층체는 상기 공동함유허름의 적어도 한쪽의 편면에 수지용액을 도포하여 표면층이 설치되든가 또는 그 필름의 표면을 활성화에너지 조사처리하여 그 처리면의 물과의 접촉각이 90° 이하로 하고 상기 표면층으로서 필름의 처리면에 수지용액을 도포하여 형성된다.

바람직한 실시태양에 있어서는 상기 활성화에너지 조사처리가, 코로나 방전처리, 자외선 조사처리, 플라즈마처리, 및 전자선 조사처리로 이루어지는 군에서 선정된 일종이다.

더욱 바람직한 실시태양에 있어서는, 상기 공동함유허름 폴리에스테르계 필름의 적어도 한쪽의 편면에 표면층이 설치되고 상기 필름의 표면은 활성화에너지 조사처리가 실시되어 상기 처리면의 물과의 접촉각이 90° 이하이고, 그 표면층은 상기 필름의 상기 처리면에 수지용액을 도포하여 형성되고, 상기 표면층이 설치된 필름이 더욱 1축 연신 또는 2축 연신되어 있다.

이 사실로 인하여, 여기에 기재한 본 발명은 이하의 목적을 달성할 수 있다.

- (1) 공동을 실질적으로 함유하지 않는 연신 폴리에스테르 필름에 비하여 경량이고 그리고 유연성 및 은폐성이 우수한 공동함유허름 폴리에스테르계 필름을 제공하는 것,
- (2) 표면이 벗겨지기 어려운 공동함유허름 폴리에스테르계 필름을 제공하는 것,
- (3) 선명한 인쇄, 인자가 가능하게 되고 그리고 적당한 백색성을 갖는 공동함유허름 폴리에스테르계 필름을 제공하는 것,
- (4) 필름표면에 돌기가 다수형성되기 때문에 연필이나 볼펜에 의한 필기가 가능하게 되는 공동함유허름 폴리에스테르계 필름을 제공하는 것,
- (5) 종래 제안되고 있는 적층방법에 의하여 표면의 강도를 개량할 필요가 없으므로 단층의 압출설비에서도 표면강도가 높은 것이 얻어지는 공동함유허름 폴리에스테르계 필름을 제공하는 것,
- (6) 레이벌, 포스터, 기록지, 포장재료 등의 기재로서 적당히 사용할 수 있고, 내구성이 있는 이들 제품이 얻어지는, 공동함유허름 폴리에스테르계 필름을 제공하는 것,
- (7) 잉크나 코팅제에 대한 젖음성이나 접착성이 개량된 적층체를 제공하는 것.

본 발명에 사용되는 폴리에스테르는 주로 테레프탈산 및/또는 그 유도체와 에틸렌 글리콜로부터 중합반응에 의하여 얻어진 것이고, 에틸렌테레프탈레이트 반복단위를 바람직하게는 70몰% 이상 포함하는 열가소성 폴리에스테르이다.

상기 폴리에스테르 공중합성분으로서 기타의 디카르복실산, 디올성분 또는 옥시카르복실산 성분을 함유할 수 있다.

그 폴리에스테르는 더욱 폴리부틸렌테레프탈레이트 폴리에틸렌-2,6-나프톨, 및 폴리시클로헥실렌 디에틸렌테레프탈레이트 등의 다른 종류의 폴리에스테르도 함유할 수 있다.

상기 폴리에스테르는 상법에 따라, 상기 구성성분을 용융중합시킴으로써 제조할 수 있는데 이중합법에 한정되는 것은 아니고 기타의 중합법에 의하여 얻어지는 폴리에스테르이라도 좋다.

이 폴리에스테르의 중합도는, 고유점도도 0.3~1.2가 바람직하다.

본 발명에 사용되는 폴리에스테르에 대하여 상용하지 않는 열가소성 수지는, 상기 폴리에스테르와 용융 혼합하였을때, 폴리에스테르와 상분리하고 그리고 미립자 상태에서 폴리에스테르중에 분산되는 수지이다.

바람직하기는, 그 열가소성 수지는, 폴리에스테르와 같이 용융압축할 때에 그 자신열분해하기 어렵고 또한, 상기 폴리에스테르와 반응하기 어렵다.

또, 상기 열가소성 수지는, 폴리에스테르와 혼합하였을때 폴리에스테르의 매트릭스중에 0.1~50 μ m의 입자직경의 입자로 되어 분산하는 것이 바람직하다. 더욱 상기 열가소성 수지와 폴리에스테르를 함유하는 수지조성물로 이루어지는 쉬트를 연신하여 필름을 작성하는 경우에, 상기 폴리에스테르로 이루어지는 필름기재와 상기 열가소성 수지로 이루어지는 미립자의 계면에서 박리가 생겨서 상기 미립자의 주위에 공동이 생기기 쉬운 것이 바람직하다.

이 열가소성 수지로서는 예를들면 폴리스티렌계 수지, 폴리올레핀계 수지, 폴리아미드계 수지, 폴리아크릴계 수지, 셀룰로오스계 수지, 석유 수지, 합성고무, 천연고무, 폴리카보네이트 수지, 폴리술폰계 수지, 폴리아크릴레이트 수지, 폴리에테르계 수지 등을 들 수 있다. 특히 폴리스티렌계 수지가 바람직하다.

그 폴리스티렌계 수지는 스티렌모노머를 중합하여 얻어지는 폴리스티렌 호모폴리머 ; 스티렌 모너머와 다른 모너머를 공중합하여 얻어지는 스티렌의 반복단위를 주로 하여 갖는 랜덤 공중합체, 블록공중합체, 그라프트 공중합체를 포함한다. 더욱 폴리스티렌계 수지는, 상기 폴리머에 다른 폴리머를 배합한 브렌드물이나 폴리머 합금도 포함한다

예를들면 폴리스티렌계 수지에는, 일반용의 비정성 폴리스티렌, 입체규칙성이 있는 결정성 폴리스티렌, 내충격성 폴리스티렌, 아크릴로 니트릴-스티렌 공중합체, 아크릴로 니트릴-부타디엔-스티렌 수지 등을 들 수 있다.

특히, n-헥산 추출분이 5.0중량% 이하인 폴리스티렌계 수지가 바람직하다.

통상, 성형품의 원료에 사용되는 폴리스티렌계 수지는, 금형에 대한 이형성의 개량, 금형내에서의 유동성의 개량, 압출성의 개량, 접착성의 개량, 열 열화방지, 산화열화방지를 목적으로서 혹은 중합시의 유화나 현탁 등 때문에 다량의 첨가제(개질제 또는 중합조제)를 함유하고 있다.

이들의 첨가제에는, 예를들면 고급지방산, 이들의 에스테르, 아미드, 금속염 또는 ; 고급지방산 알코올 또는 ; 유동파라핀 또는 ; 실리콘오일 등이 있다.

더욱 폴리스티렌계 수지는, 저분자량의 폴리스티렌 또는 모노머를 함유하고 있다.

이들은 성형시 필름의 연산시, 또는 열고정 처리시에, 필름의 표면에 블리드 아웃하게 된다.

이 때문에 얻어진 필름의 표면의 젖음성은 현저히 악화한다.

이 필름의 표면에 잉크나 코팅계를 칠하면, 튀김이나 얼룩이 생긴다.

필름에 대한 이들 도막의 접착성도 나쁘다.

필름의 표면에 블리드 아웃하여 나온 물질을 유기용제로 세척하였을 경우에는 일시적으로 젖음성이 개량된다.

그러나 그후, 상기 물질의 블리드 아웃이 일어나기 위하여 필름표면의 젖음성이나 접착성이 다시 저하한다.

n-헥산 추출분이 5.0중량% 이하의 폴리스티렌계 수지를 사용하면 상기 문제를 해결할 수가 있다.

본 발명에 사용되는 n-헥산 추출분이 5.0중량% 이하인 폴리스티렌계 수지는, 예를들면 다음과 같이 하여 얻을 수가 있다.

(i) 상법의 괴상중합, 유화중합, 현탁중합 등에 의하여 얻어진 폴리스티렌을, n-헥산이나 n-헵탄 등과 같은 폴리스티렌이 불용이고 그리고 비극성인 유기용매로 세척함으로써 얻어진다. (ii) 상법에 의하여 얻어진 폴리스티렌계 수지를 압출기로 침화하는 경우에, 압출기에 설치한 진공벤트로 배기한다.

당연하지만, 폴리스티렌계 수지를 중합할 때나 압출기로 침화할 때에, 상기의 젖음성을 악화시키는 첨가제를 될 수 있는 한 첨가하지 않는 것이 바람직하다.

상기 폴리에스테르와 상기 열가소성 수지를 함유하는 수지조성물로부터 쉬트를 제조하는데는, 예를들면 다음과 같이하여 행할 수가 있다.

(i) 각각의 수지의 칩을 혼합하고 압축기 내에서 용융혼련한 후, 얻어지는 수지조성물을 쉬트상으로 압출하여 고화한다. (ii) 미리 혼련기에 의하여 양수지를 혼련하고, 얻어진 수지조성물을 더욱 압출기에 의하여 쉬트상으로 용융압출하여 고화한다. (iii) 폴리에스테르의 중합공정에 있어서 열가소성 수지를 첨가하여 열가소성 수지를 폴리에스테르중에 분산시킨다.

다음에 얻어진 수지조성물의 칩을 압출기에 의하여 쉬트상으로 용융압출하여 고화한다.

고화하여 얻은 상기 수지조성물로 이루어지는 쉬트에 있어서, 통상 폴리에스테르는 배향하고 있지 않든가, 또는 약하게 배향하고 있다.

상기 폴리에스테르의 매트릭스중에 상기 열가소성 수지로 이루어지는 미립자는 구상, 타원구상, 또는 실모양 등 여러가지 형상으로 분산하고 있다.

상기 미립자의 직경은 구상의 것으로 직경 0.1~30 μ m이 바람직하다.

더욱 쉬트의 표층에 존재하는 미립자의 입자직경이 내층에 존재하는 미립자의 입자직경에 비교하여 작은 것이 바람직하다.

이와같이 미립자의 입자직경이 쉬트가 두께방향에서 상이한 쉬트는 상기 폴리에스테르와 열가소성 수지의 용융시의 점탄성 또는 수지조성물이 압출되는 압출기의 압출조건 등을 선택함으로써 얻을 수가 있다.

예를들면, 압출다이의 슬리트로 수지조성물의 용융물에 작용하는 전단응력을 통상의 것보다 높게 함으로써, 통상에서는 쉬트의 두께방향으로 균일한 입자직경의 미립자가 존재하는 곳을 쉬트의 표층부근에 존재하는 미립자의 입자직경을 통상의 방법으로 얻어지는 미립자의 입자직경의 1/10 이하로 하고 그리고 쉬트의 중앙부근에는 통상의 입자직경의 미립자가 존재하도록 할 수가 있다.

상기 수지조성물은 용도에 따라 안료, 염료 등의 착색제 ; 광 열화방지제, 열열화방지제, 대전방지제, 형광제 등을 함유할 수 있다. 이렇게하여 얻은 수지조성물로 이루어지는 쉬트를 적어도 1축으로 연신처리 함으로써 공동함유 폴리에스테르가 얻어진다.

쉬트를 1축으로 연신처리하는데에는, 예를들면 (i) 속도차를 갖는 복수의 로울 사이에 쉬트를 통과

함으로써 쉬트를 연신(로울 연신)하는 방법이거나 (ii) 쉬트의 끝부를 복수의 클립으로 잡고 클립의 간격을 넓혀감으로써 쉬트를 연신하는 방법(텐터 연신)이나 (iii) 공기압에 의하여 쉬트를 연신(인플레이션 연신)하는 방법 등을 채용할 수가 있다.

상기 방법에 의하여 쉬트를 1축 또는 2축으로 연신하면 제 1 도 내지 제 8 도에 표시하는 바와같이 폴리에스테르로 이루어지는 필름기재(1)가 연신방향으로 늘어나기 때문에 필름기재(1) 중에 존재하는 열가소성 수지의 미립자(2)가 변형되고, 동시에 이 필름기재(1)와 미립자(2)의 계면에서 박리가 생기고, 그 결과 미립자(2)의 주위에는 공동(3)이 형성된다.

이 공동(3)은, 미립자(2)와 필름기재(1)의 사이에서 형성되기 때문에, 통상은 필름기재(1) 중에 존재하는 미립자(2)의 양이 많을수록, 공동(3)의 생성량이 많아지고 미립자(3)의 입자직경이 클수록 큰 공동(3)이 형성된다.

상기 수지조성물에 함유되는 상기 열가소성 수지의 양은, 소망하는 공동(3)의 양에 의하여 달라지지만, 수지조성물에 대하여, 1중량%~40중량%가 바람직하고 더욱 바람직하기는 5~30중량%이다.

1중량% 미만에서는 공동(3)의 생성량을 많게 하는 것에 한계가 있으므로, 소망하는 필름의 유연성이나 경량성이나 묘화성을 얻을수 없다.

역으로, 40중량% 이상에서는, 공동(3)이 다량으로 지나치게 형성되므로, 폴리에스테르 필름이 갖는 내열성이나 강도가 현저히 손상된다. 또 표면강도가 강하고 표층이 벗겨지기 어려운 공동함유폴름을 얻는 것도 어려워진다.

이렇게하여 얻어진 본 발명의 공동함유폴름(4)에 있어서는, 주로 상기 폴리에스테르로 이루어지는 필름기재(1)와 필름기재(1) 중에 분산된 주로 열가소성 수지로 이루어진 미립자(2)와 미립자(2) 주위에 형성된 미세한 공동(3)을 갖는다.

상기 필름기재(1) 중에 존재하는 미립자(2)의 장축직경(d)은 $1\sim 50\mu\text{m}$, 두께(e)는 $10\mu\text{m}$ 이하, 장축직경(d)과 두께(e)의 비는 $2\sim 100$ 이 바람직하다. 특히, 미립자(2)의 장축직경(d)은 $5\sim 40\mu\text{m}$, 두께(e)는 $1\sim 7\mu\text{m}$, 장축직경(d)과 두께(e)의 비는 $5\sim 30$ 이 바람직하다.

폴리에스테르에 비상용성인 열가소성 수지의 장축직경(d)이 $50\mu\text{m}$ 을 상회하고, 두께(e)가 $10\mu\text{m}$ 을 상회하면 생성되는 공동(3)의 용적이 지나치게 커지므로, 필름(4)의 두께방향(x)의 강도가 떨어지고 필름표층의 벗겨짐의 원인 또는 필름생산시의 파단의 원인으로 된다.

또, 미립자(2)의 장축직경(d)과 두께(e)의 비가 2 미만이면 필름기재(1)와 미립자(2)의 접합면이 작아지기 때문에, 필름의 두께방향의 강도가 뒤떨어지고, 필름표층의 벗겨짐의 원인으로 된다.

더욱, 미립자(2)의 장축직경이 $1\mu\text{m}$ 미만 또는 장축직경과 두께의 비가 100을 초과하면, 공동(3) 함유했을 낮아지므로 바람직하지 않다.

더욱, 도면중, (a)는 공동의 장축직경, (b)는 공동의 두께, (c)는 공동의 단축직경, (f)는 미립자의 단축직경을 표시한다.

상기 쉬트를 연신처리하는 경우의 조건도, 공동의 생성과 밀접하게 관련하고 있다. 예를들면, 가장 일반적으로 행해지고 있는 축차 2축 연신공정을 예로들면, 수지조성물로 이루어지는 연속쉬트를 긴 쪽방향으로 로울 연신한 후에, 쉬트의 폭방향으로 텐터 연신하는 축과 2축 연신의 경우, 로울 연신 공정에서의 온도는 $50\sim 140^{\circ}\text{C}$, 배율은 1.2~5배가 바람직하고 텐터 연신공정에서의 온도는 $60\sim 150^{\circ}\text{C}$, 배율은 1.2~5배가 바람직하다.

연신시에 쉬트를 가열할 때의 온도를 필름의 두께방향에서 바꾸고, 즉 필름의 표층이 내층보다 높은 온도로 되는 조건에서 연신함으로써 내층에 비하여 표층의 쪽이 공동률이 작은 공동함유폴름을 얻는 것도 가능하다.

1축에만 연신시켜 얻어지는 공동함유폴름의 쪽이 2축에 연신시켜서 얻어지는 공동함유폴름보다, 표면강도나 박리하기 어려움의 점에서 우수하다. 그러나, 필름의 종방향과 횡방향의 기계적 강도의 밸런스나 두께의 균일성 등의 점에 있어서는 2축 연신시켜서 얻어지는 공동함유폴름이 바람직하다.

더욱 연신처리한 공동함유폴름을 130°C 이상 바람직하기는 180°C 이상에서 열고정처리를 행함으로써 필름의 고온에서의 치수안정성을 향상시킬 수도 있다. 일반적으로 이와같은 열고정처리를 행하면, 연신에 의하여 발생한 공동의 크기는 축소한다. 따라서 필름의 표층을 내층에 비하여 특히 고온으로 처리함으로써 표층에 존재하는 공동만의 크기를 축소시킬 수가 있다.

이리하여, 얻어진 공동함유폴름 폴리에스테르계 필름은, 내층(또는 중간층)과 내층의 (양)표면에 설치되는 표층을 갖고, 이 표층의 두께는 $3\mu\text{m}$ 이상이고, 그리고 표층의 공동률이 4체적% 이하이고, 또 필름의 평균공동률이 8체적% 이상 50체적% 이하이다.

표층에 포함되는 공동이 4체적% 보다 많은 경우, 표면경도가 낮아지고, 따라서, 박리하기 어려운 필름이 얻어지기 어렵다.

또 공동률이 4체적% 이하인 표층의 두께가 $3\mu\text{m}$ 보다 얇은 경우도 필름의 표면 강도를 충분히 올릴 수가 없고 벗겨짐에 대한 강도를 얻을 수 없다.

따라서 본 발명에서는, 표층의 두께는 $3\mu\text{m}$ 이상이고, 그리고 이 표층의 공동률은 4체적% 이하인 것이 필요하다.

특히 표층의 두께는 $4\sim 30\mu\text{m}$ 이 바람직하고, 표층의 공동률은 0~2체적%가 바람직하다.

더하여, 표층과 내층을 합친 필름전체의 평균공동률이 8체적% 이상이어야 한다. 특히 필름전체의 평균공동률은 8~50체적%가 바람직하다. 필름 전체의 평균공동률이 8체적% 보다 적을경우, 공동함유폴

름이 본래 갖고 있는 유연성이 불충분하게 되고 이 때문에 선명한 인쇄나 전사를 할 수 없게 된다. 그리고 필름을 경량화할 수 없다.

필름 전체의 평균공동률이 50체적%을 초과하는 공동함유필름은, 연신공정에서 필름의 파단이 다발하기 때문에 제조하기 어렵고 그리고 얻어진 필름도 표면의 박리에 대한 강도나 인장강도 등이 불충분하다.

더욱, 본 발명의 공동함유 폴리에스테르 필름의 적어도 편면에 표면층을 설치함으로써 잉크나 코오팅제에 대한 적응성이나, 접착성이 개량된 적층체를 얻을 수 있다.

그 표면층은, 수지용액을 필름표면에 도포, 건조함으로써 형성할 수가 있다. 상기 표면층을 형성하는 수지는, 폴리에스테르 필름표면에 대한 잉크나 코오팅제 등의 접착성을 향상시키기 위한 통상공지의 수지를 사용할 수가 있다.

예를들면, 폴리에스테르계 수지, 폴리우레탄계 수지, 폴리에스테르우레탄계 수지, 아크릴계 수지 등을 들 수 있다. 특히 폴리에스테르계 수지가 바람직하다.

상기 표면층을 설정하는 방법으로는 그라비아 코오트방식, 키스코오트방식, 디프방식, 스프레이 코오트방식, 키아텐 코오트방식, 에어나이프 코오트방식, 브레이드 코오트방식, 리버스로울 코오트방식 등 통상 사용되고 있는 방법을 적용할 수 있다.

표면층을 필름상에 설치하는 시기는, 예를들면, 이하와 같다. (i) 연신처리를 행하는 공정전의 시점에서 쉬트의 표면에 표면층을 설치한다. (ii) 1축 방향으로 연신한 공동함유필름의 표면에 표면층을 설치하고 이 필름을 더욱 직각방향으로 1축 연신시킨다. (iii) 연신처리 종료한 공동함유필름의 표면에 표면층을 설치한다.

표면층의 두께는 목적에 따라 다르지만, 통상 0.01~10 μ m이다. 이 표면층에는 목적에 따라 적당히, 착색제, 매트화제, 대전방지제, 자외선흡수제, 가교제 등을 함유시켜도 좋다.

상기와 같이 필름에 표면층을 설치하는 경우에, 이하와 같이 필름표면에 활성에너지 조사처리를 실시하고 그 처리면의 물과의 접촉각을 90° 이하로 하는 것이 바람직하다.

처리면의 물과의 접촉각이 90°를 초과하면, 이 처리면상에 상기 수지용액을 도포하는 공정에 있어서 액의 튀김이 생기고, 균일한 도포가 곤란하게 된다. 그리고 최종제품인 적층체에 있어서 필름상에 인쇄된 잉크나 코오팅제의 필름과의 접착성이 저하한다.

활성에너지 조사 처리로서는 코로나 방전처리, 자외선 조사처리, 플라즈마처리, 전자선 조사처리 등을 들 수 있다.

처리를 진공하에서 행할 필요가 없는점에서, 코로나 방전처리, 자외선 조사처리, 전자선 조사처리 등이 유리하다. 특히 코로나 방전처리 또는 자외선 조사처리를 채용하면, 생산성 및 경제성의 점에서 유리하다.

코로나 방전처리나 자외선 조사처리는, 통상의 공기중은 물론, 질소, 탄산가스 등의 특정분위기하에서도 행하는 것이 가능하다.

본 발명에 있어서 필름기재를 구성하는 재료로서, 주로 에틸렌테레프탈레이트 반복단위를 갖는 폴리에스테르를 사용하는 이유는, 공동함유 폴리에스테르 필름의 내열성이나 기계적 강도를 만족시키기 때문이다.

본 발명에 있어서, 상기 폴리에스테르에 상기 열가소성 수지를 혼합하여 수지조성물을 얻는 이유는, 폴리에스테르중에 열가소성 수지의 미립자를 분산시켜 그후의 쉬트의 연신처리시에, 미립자와 폴리에스테르 기재의 박리에 의하여 미립자의 주위에 공동을 생성시키기 때문이다.

본 발명에 있어서, 쉬트를 적어도 1축으로 연신하는 이유는 쉬트내에 다수의 미세한 공동을 발생시키기 때문이다. 공동을 발생시킴으로써 필름은 경량화할 수 있고 작업성이 좋아지고 단위면적당 가격도 싸다. 또 필름이 공동을 함유함으로써 유연성이 증가하고 이로써, 인쇄, 전사를 행할 때에 선명한 인쇄, 인자가 가능하게 된다.

더욱 필름이 공동을 함유함으로써 광선은폐성이나 백색성이 얻어진다. 필름표면에 열가소성 수지에 유래하는 돌기가 다수 형성되기 때문에 연필이나 볼펜에 의한 필기가 가능하게 된다.

본 발명에 있어서 표층에 포함되는 공동률을 4체적% 이하로 하는 이유는, 필름표면의 강도를 높이기 위함이다.

필름표면의 강도를 높이기 위하여 박리성에 대한 세기도 향상한다.

한편 필름전체의 평균공동률을 8체적% 이상으로 하는 이유는 필름에 선명한 인쇄나 전사가 될 수 있도록, 필름에 유연성을 부여하기 때문이다.

필름의 표층에 존재하는 공동의 비율을 내층에 존재하는 공동의 비율에 비하여 적게하려면, 상기한 바와 같이 쉬트의 표층에 존재하는 미립자의 입자직경을 내층에 존재하는 미립자의 입자직경에 비하여 작게하는 것이 유효하다.

필름의 표층부근과 내층에서 열가소성 수지의 미립자의 입자직경이 달라지는 것은 압출다이스내에서의 전단응력에 의한 것이라고 생각되지만 명확하지 않다.

이렇게하여 얻어진 본 발명의 공동함유 폴리에스테르 필름은, 종래 공동이 내부에 한결같이 존재하는 공동함유 폴리에스테르 필름에 비하여 표면의 강도나 벗겨짐에 대한 강도가 높다.

또 잉크 등의 젖음성이나 접착성이 현저하게 개량되기 때문에, 본 발명의 필름을 레이벌, 포스터,

기록용지, 포장재료 등의 기재로서 사용하였을 경우, 표면의 강도가 강하고, 또 벗겨지기 어려운 레이벌, 포스터, 기록용지, 포장재료 등이 얻어진다.

다음에, 본 발명의 실시예 및 비교예를 표시한다.

본 실시예에 사용하는 측정방법 및 평가방법을 이하에 표시한다.

(i) 폴리에스테르의 고유점도 :

폴리에스테르를 페놀(6중량부)과 테트라 클로로에탄(4중량부)의 혼합용매에 용해하고 그 용액의 고유점도를 30℃에서 측정하였다.

(ii) 폴리스티렌계 수지의 멜트플로우인덱스 :

JIS K-7210에 준하여 200℃, 하중 5kg로 측정하였다.

(iii) 공동함유판의 표층의 공동률 :

필름의 단면의 표면부근을 주사형 전자현미경으로 사진촬영하였다. 다음에 표면에서 깊이 3μm까지의 영역에 존재하는 공동을 트레이싱 필름에 트레이스하고 칠하여 으깨었다. 얻어진 도면을 화상 해석 장치를 사용하여 화상처리하고 공동률을 구하고 그 값을 그대로 체적%로 표시하였다.

사용한 주사형 전자현미경 :

히다찌 세이사꾸쇼 제 S-510형의 주사형 전자현미경

사용한 화상 해석 처리장치 :

루팩스 II D(니레고 가부시끼가이샤제)

(iv) 공동함유판의 내층의 공동률 :

상기 (iii)과 마찬가지로 방법으로 필름의 중앙부근의 두께 20μm의 영역에 대하여 측정하였다.

(v) 필름의 겉보기 비중 :

필름을 5.00cm×5.00cm의 정방향으로 정확히 잘라내어 이들의 두께를 50점 측정하고 평균두께 tμm라 하고, 이들의 무게를 0.1mg까지 측정하여 wg로 하고 아래식에 의하여 측정하였다.

겉보기 비중(-)= $W/5 \times 5 \times t \times 10000$

(vi) 필름의 평균공동률 :

아래식에 의하여 계산하였다.

평균공동률(체적%)= $100 \times (1 - \text{진비용적} / \text{겉보기비용적})$

단,

진비용적 = $x_1/d_1 + x_2/d_2 + x_3/d_3 + \dots + x_i/d_i + \dots$

겉보기 비용적 = 1/필름의 겉보기비중

상기식에 있어서 x_i 는 i성분의 중량분률, d_i 는 i성분의 진비중을 표시한다.

실시예중의 계산에 있어서 사용한 진비중의 값은, 폴리에틸렌테레프탈레이트 : 1.40, 아나타제형 이산화티탄 : 3.90, 일반용 폴리스티렌 1.05, 결정성 폴리프로필렌 수지 0.91을 사용하였다.

(vii) 공동함유판의 은폐율 :

JIS K 6714에 준하여 뿌트구 적분구식 H.T.R 메터(닛뽀 세이미쓰 고오가꾸제)를 사용하여, 필름의 광선투과율을 측정하였다.

이 값이 작을수록 은폐성이 높다. 통상 사용되고 있는 정전복사용 펄프지를 측정한즉 27%였다.

(viii) 벗겨짐에 대한 필름의 표면강도 :

셀로테이프(18mm 폭, 니피반제)를 사용하여, 셀로테이프 박리테스트에 의하여 필름의 표면강도를 평가하였다. 박리각은 약 150°로 하였다(공동함유판을 평면으로 유지하고 약 150° 방향에서 박리하였다).

박리시험한 후의 공동함유판의 표면을 관찰하여, 이하와 같이 차별화하였다.

클래스 5...표층의 전체가 박리된다.

클래스 4...표층의 거의 대부분이 박리된다.

클래스 3...표층의 절반정도, 박리된다.

클래스 2...표층의 거의 박리하지 않는다.

클래스 1...표층의 전혀 박리하지 않는다.

[실시예 1]

고유점도 0.62의 폴리에틸렌테레프탈레이트 86중량%, 멜트플로우인덱스 1.8g/10분의 일반용 폴리스티렌 10중량%, 아나타제형 이산화티탄 4중량%로 이루어지는 수지조성물을, 2축 스크류 압출기로 T4

이로부터 285℃에서 용융압출하고 정전기력으로 냉각회전로울의 표면에 밀착고화하고, 이렇게하여 두께 약 600 μ m의 미연신 쉬트를 얻었다.

상기 T-다이슬리트의 간격은 2.0mm, 그 부분에서의 수지조성물의 용융물의 평균유속은 8.5m/sec였다.

계속해서 미연신 쉬트를 로울 연신기를 사용하여 80℃에서 3.5배 종방향(쉬트의 긴쪽방향)으로 연신하고, 다음에 텐터를 사용하여 130℃에서 3.5배 횡방향(쉬트의 폭방향으로 연신하고 그후 220℃에서 쉬트를 3% 완화시키면서 열고정하였다.

얻어진 공동함유필름의 표층의 공동률은 1체적%, 내층의 공동률은 18체적%, 필름전체의 평균공동률은 16체적%이었다.

또, 표층(공동이 적은 부분)의 두께는 약 5 μ m이었다.

표 1에 표시하는 바와같이 본 실시예에서 얻어진 공동함유필름은 표면강도가 높았다. 더욱, 본 실시예의 미연신 쉬트의 단면을 주사형 전자현미경으로 관찰한즉, 내층에 존재하는 폴리스티렌으로 이루어지는 미립자의 입자직경은 평균 4.8 μ m, 표층에 존재하는 미립자의 입자직경은 평균 0.6 μ m였다.

[실시예 2]

T다이로부터 압출되는 용융물의 토출량을 올린 외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여 두께 약 1200 μ m의 미연신 쉬트를 얻었다.

그후, 실시예 1과 마찬가지로 상기 쉬트를 연신한 후, 열고정하고 두께 약 105 μ m의 공동함유필름을 얻었다.

얻어진 공동함유필름의 표층의 공동률은 1체적%, 내층의 공동률은 18체적%, 필름전체의 평균공동률은 17체적%이었다.

또 표층(공동이 적은 부분)의 두께는 약 8 μ m이었다.

표 1에 표시하는 바와같이, 본 실시예에서 얻어진 공동함유필름은 표면강도가 높았다.

[비교예 1]

T-다이슬리트의 간격을 4.0mm로 하고, 슬리트에서의 수지조성물의 용융물의 평균유속을 4.2m/sec로 설정한 외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여 두께 약 600 μ m의 미연신 쉬트를 얻었다.

그후 실시예 1과 마찬가지로 쉬트를 연신하고 열고정을 행하여 두께 약 600 μ m의 공동함유필름을 얻었다.

얻어진 공동필름의 표층의 공동률은 12체적%, 내층의 공동률은 20체적%, 필름전체의 평균공동률은 19체적%였다. 표 1에 표시하는 바와같이 본 비교예에서 얻어진 공동함유필름은 표면강도가 낮았다.

더욱 본 비교예의 미연신 쉬트의 단면을 주사형 전자현미경으로 관찰한즉, 폴리스티렌의 미립자는 필름의 두께방향으로 거의 균일하게 분산하고 있었다. 미립자의 입자직경을 평균 5.9 μ m였다.

[비교예 2]

미연신 쉬트를 제조할 때에, 냉각로울로의 인취속도를 비교예 1의 절반으로 한 것외에는 비교예 1과 마찬가지로 하여 두께 약 1200 μ m의 미연신 쉬트를 얻었다. 그후 쉬트를 비교예 1과 마찬가지로 처리하여 두께 약 107 μ m의 공동함유필름을 얻었다.

얻어진 공동함유필름의 표층의 공동률은 13체적%, 내층의 공동률은 18체적%, 필름전체의 평균공동률은 18체적%였다.

표 1에 표시하는 바와같이, 본 비교예에서 얻어진 공동함유필름은 표면강도가 낮았다.

[실시예 3]

고유점도 0.62의 폴리에틸렌테레프탈레이트 수지 90중량%, 멜트플로우인덱스 1.8g/10분의 일반용 폴리스티렌 10중량%로 이루어지는 수지조성물을 사용한 것이외는 실시예 1과 마찬가지로 하여 두께 약 51 μ m의 공동함유필름을 얻었다.

얻어진 공동함유필름의 표층의 공동률은 1체적%, 내층은 17체적%, 전체의 평균공동률은 15체적%였다. 또 표층(공동이 적은 부분)의 두께는 약 6 μ m였다. 표 1에 표시하는 바와같이 본 실시예에서 얻어진 공동함유필름은, 표면강도가 높았다.

[실시예 3]

T다이로부터 압출되는 용융물의 토출량을 올린 외에는 실시예 3과 마찬가지로 하여 두께 약 103 μ m의 공동함유필름을 얻었다.

얻어진 공동함유필름의 표층의 공동률은 1체적%, 내층의 공동률은 16체적%, 필름전체의 평균공동률은 15체적%이었다.

또 표층(공동이 적은 부분)의 두께는 약 10 μ m이었다.

표 1에 표시하는 바와같이, 본 실시예에서 얻어진 공동함유필름은 표면강도가 높았다.

[비교예 3]

실시예 3과 같은 수지조성물을 사용하여, T-다이슬리트간의 간극을 4.0mm로 하고, 슬리트 사이에

서의 수지조성물의 용융물의 평균유속을 8.7m/분으로 한 외에는 비교예 1과 마찬가지로 두께 600 μ m의 미연신 쉬트를 얻었다. 그후 비교예 1과 마찬가지로 하여 두께 약 52 μ m의 공동함유파필름을 얻었다.

얻어진 공동함유파필름의 표층의 공동률은 10체적%, 내층의 공동률은 17체적%, 필름 전체의 평균공동률은 16체적%이었다.

표 1에 표시하는 바와같이 본 비교예에서 얻어진 공동함유파필름의 표면강도는 낮았다.

[실시예 5]

고유점도 0.62의 폴리에틸렌테레프탈레이트 82중량% 아나타제형 이산화티탄 8중량%, 및 멜트플로우 인덱스 3.0g/10분의 일반용 폴리스티렌 10중량%(미리 헵탄으로 세척처리되고, n-헥산 추출분이 0.9 중량%인 것)로 이루어지는 수지조성물을, 2축 스크류 압출기로 T-다이스로부터 285℃로 용융압출하고, 정전기적으로 냉각회전로울의 표면에 밀착고화하고 계속하여 로울 연신기로 80℃에서 3.0배 중 연신을 행하고 더욱 계속하여 텐터로 130℃에서 3.2배 횡연신을 하고 220℃에서 열고정하여 백색의 폴리에스테르 필름을 얻었다.

얻어진 필름의 공동함유율은 16체적%이고, 이와같은 외관을 가지며 연필로 묘화(描畵) 가능하였다. 이 필름상에 수성잉크로 인쇄한 바 튀김이 없었다. 수성잉크의 접착성도 양호하였다. 이하 표 2에 표시한다.

[실시예 6]

n-헥산 추출분이 0.9중량%이고 폴리스티렌 대신에 n-헥산 추출분이 2.1중량의 폴리스티렌을 사용한 것이외는 실시예 5와 마찬가지로 하여, 공동함유파필름을 얻었다.

얻어진 필름의 공동 함유율은 16체적%이고, 종이와 같은 외관을 가지며 연필로 묘화가가능하였다.

이 필름상에 수성잉크로 인쇄된 바, 튀김이 없었다. 수성잉크의 접착성도 양호하였다.

[실시예 7]

일반용 폴리스티렌을 징공벨트가 달린 2축 압출기의 노즐로부터 250℃에서 용융압출하고, 수욕중에 냉각고화한 후 커팅하여 n-헥산 추출분이 4.5중량%인 폴리스티렌을 얻었다. 이 폴리스티렌을 사용한 것이외는, 실시예 5와 마찬가지로 하여 공동함유파필름을 얻었다.

얻어진 필름의 공동함유율은 16체적%로 종이와 같은 외관을 가지며 연필로 묘화가가능하였다. 이 필름 상에 수성잉크로 인쇄된 바, 튀김이 없었다. 수성잉크의 접착성도 양호하였다.

[실시예 8]

n-헥산 추출분이 0.9중량%인 폴리스티렌 대신에 처리를 행하지 않는 일반용 폴리스티렌(n-헥산 추출 분은 6.9중량%)을 사용한 이외는, 실시예 5와 전혀 마찬가지로 하여 공동함유파필름을 얻었다.

얻어진 필름의 공동함유율은 16체적%로 종이와 같은 외관을 가지며 연필로 묘화가가능하였다. 그러나 이 필름상에 수성잉크로 인쇄하면 잉크의 튀김이 발생하고 그리고 잉크의 접착성도 불충분하였다.

[실시예 9]

n-헥산 추출분이 0.9중량%인 폴리스티렌 10중량% 대신에, 20중량%로 하고 폴리스탈렌테레프탈레이트 82중량% 대신에 72중량%로 한 것이외는, 실시예 5와 마찬가지로 하여 공동함유파필름을 얻었다.

얻어진 공동함유율은 27체적%이고, 종이와 같은 외관을 가지며 연필로 묘화가가능하였다. 이 필름상에 수성잉크로 인쇄한 즉 튀김이 없다. 수성잉크의 접착성도 양호하였다.

[실시예 10]

n-헥산 추출분의 양이 6.9중량%인 일반용 폴리스티렌을 사용하고, 일반용 폴리스티렌의 부수를 20중량%로 한 것이외는 실시예 8과 마찬가지로 하여 공동함유파필름을 얻었다.

얻어진 필름의 공동함유율은 27체적%이고, 종이와 같은 외관을 가지며 연필로 묘화가가능하였다. 그러나 수성잉크를 필름상에 인쇄하면 튀김이 발생하고, 그리고 (복사가 제대로 안되었음)

[실시예 11]

일반용 폴리스티렌 대신에 멜트플로우인덱스 2.5g/10분의 결정성 폴리프로필렌을 사용한 것이외는 실시예 5와 마찬가지로 하여 공동함유파필름을 얻었다.

얻어진 필름의 공동함유율은 17체적%로 종이와 같은 외관을 가지며 연필로 묘화하는 것이 가능하였지만, 필름상에 수성잉크로 인쇄하면 튀김이 발행하고, 그리고 잉크의 접착성은 극히 나빴다.

[실시예 12]

폴리에틸렌테레프탈레이트 수지를 92중량% 이산화티탄을 8중량%로 이루어지는 수지조성물을 사용한 것 이외는, 실시예 5와 마찬가지로 하여 백색필름을 얻었다.

얻어진 필름의 공동함유율은 1체적%로 낮았고, 그 표면에 연필로 묘화할 수 없었다.

[실시예 13 및 실시예 14]

용제계 폴리에스테르 접착제 바이론(도오요오 보오세끼샤제)과 폴리우레탄계 경화제(다께네이트 D 110N 다께다 야구힌샤제)를 고형분 중량비로 200 : 1의 비율로 되도록 혼합하였다. 이 혼합물을, 실시예 5 및 실시예 8에서 얻은 공동함유파필름의 표면에 각각 그라비아 코오테로 도포, 건조하여 적층

체를 얻었다. 건조 후의 도막의 두께는 $0.2\mu\text{m}$ 였다.

이들의 적층체의 도막면에 수성잉크를 인쇄한즉, 실시예 5의 필름을 사용하여 얻어진 적층체(실시예 13)에서는 잉크의 튀김이 없고 접착성도 극히 높았다. 이에 대하여 실시예 10의 필름을 사용하여 얻어진 적층체(실시예 14)에서는 잉크의 튀김이 없었지만, 잉크의 접착력은 불충분하였다.

[실시예 15 및 실시예 16, 17]

실시예 5 및 실시예 8 및 실시예 11에 있어서 로울 연신기로 종 연신한 필름상에, 각각 수분산계 폴리에스테르(도오요오 보오세끼샤제 바이로날)을 나이프 코터에 의하여 도포, 건조한 후, 계속하여 텐터로 횡연신하고, 또 열고정을 행하여 적층체를 얻었다.

도막의 두께는 $0.2\mu\text{m}$ 였다.

횡연신전의 도막의 두께는 $0.6\mu\text{m}$ 라 생각된다.

이 도막면에 수성잉크를 인쇄한즉 실시예 5의 필름을 사용하여 얻어진 적층체(실시예 15)에서는 잉크의 튀김이 없고, 접착성도 극히 높았다. 실시예 8의 필름을 사용하여 얻어진 적층체(실시예 16)에서는 잉크의 튀김이 약간이고 접착성도 불충분하였다.

실시예 11의 필름을 사용하여 얻어진 적층체(실시예 17)에서는, 잉크의 튀김이 있고 접착성도 극히 나빴다.

[표 1]

	원료 조성(중량%)			공동함유필름의 특성						
	폴리에스테르 수지	폴리스티렌 수지	아나타아제형 이산화티탄	표층부의 공동률 (체적%)	중양부의 공동률 (체적%)	겉보기 비 중	평균 공동률 (체적%)	광 산 투과율 (%)	표면 강도	두께 (μm)
실시예 1	86	10	4	1	18	1.16	16	15	클래스 2	52
실시예 2	86	10	4	1	18	1.15	17	7	클래스 1	105
비교예 1	86	10	4	12	20	1.12	19	14	클래스 5	54
비교예 2	86	10	4	13	18	1.13	18	7	클래스 5	107

[표 2]

	공동발현제			이산화티탄 첨가량 wt%	공동함유필름의 특성								수성도로	
	종류	n-헥산 추출분 wt%	첨가량 wt%		두께 μm	겉보기 비 중	공동함유율 체적%	광산투과율 %	표면거칠기 μm	연 결 묘화성	점착각수 도	취김성	취침성 %	
실시예 5	GPPS	0.9	10	8	57	1.20	16	15	0.28	가능	80	무	70	
실시예 6	GPPS	2.1	10	8	57	1.20	16	15	0.28	가능	85	무	70	
실시예 7	GPPS	4.5	10	8	57	1.20	16	15	0.28	가능	89	무	40	
실시예 8	GPPS	6.9	10	8	57	1.20	16	15	0.28	가능	97	유	0	
실시예 9	GPPS	0.9	20	8	63	1.00	27	12	0.51	가능	84	무	65	
실시예 10	GPPS	6.9	20	8	63	1.00	27	12	0.51	가능	99	유	0	
실시예 11	PP	-	10	8	58	1.15	17	13	0.74	가능	104	유	0	
실시예 12	없음	-	0	8	50	1.45	1	15	0.08	불가능	75	무	65	
실시예 13	실시예 1에 있어서 폴리에스테르계 수지도막 0.2μm를 2축 배향후에 도포하여 적층										82	무	100	
실시예 14	비교예 1에 있어서 폴리에스테르계 수지도막 0.2μm를 2축 배향후에 도포하여 적층										82	무	20	
실시예 15	실시예 1에 있어서 폴리에스테르계 수지도막 0.6μm를 1축 배향후에 도포하여 적층										60	무	100	
실시예 16	비교예 1에 있어서 폴리에스테르계 수지도막 0.6μm를 1축 배향후에 도포하여 적층										62~95	유	1.0	
실시예 17	비교예 3에 있어서 폴리에스테르계 수지도막 0.6μm를 1축 배향후에 도포하여 적층										60~105	유	0	

※ 약호의 설명 GPPS : 일반용 폴리스티렌

PP : 결정성 폴리프로필렌

(57) 청구의 범위

청구항 1

폴리에스테르와 열가소성 수지를 함유하는 수지조성물로 이루어지는 쉬트를 적어도 1축으로 연신함으로써 얻어지며, 상기 폴리에스테르로 이루어지는 필름기재, 이 필름기재중에 분산된 상기 열가소성 수지로 이루어지는 미립자와, 이 미립자의 주위에 형성된 미세한 공동을 가지는 공동함유 폴리에스테르계 필름에 있어서, 상기 열가소성 수지는 폴리스티렌계 수지, 폴리올레핀계 수지, 폴리아미드계 수지, 폴리아크릴계 수지, 셀룰로오스계 수지, 석유 수지, 합성고무, 천연고무, 폴리카보네이트 수지, 폴리술폰계 수지, 폴리아크릴레이트계 수지, 및 폴리에테르계수지로 이루어지는 군으로부터

선택되는 적어도 하나이며, 필름의 그 표층의 두께 $3\mu\text{m}$ 까지의 공동률이 4체적% 이하이고, 필름의 평균공동률이 8체적% 이상 50체적% 이하인 것을 특징으로 하는 공동함유 폴리에스테르계 필름.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 표층의 공동률이 0~3체적%인 것을 특징으로 하는 공동함유 폴리에스테르계 필름.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 상기 필름의 평균공동률이 8~30체적%인 것을 특징으로 하는 공동함유 폴리에스테르계 필름.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 상기 표층의 두께가 $4\sim 30\mu\text{m}$ 인 것을 특징으로 하는 공동함유 폴리에스테르계 필름.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 상기 미립자는 상기 쉬트의 연신방향으로 길게 형성되고, 상기 미립자의 장축직경이 $1\sim 50\mu\text{m}$, 두께가 $10\mu\text{m}$ 이하, 장축직경과 두께의 비가 2~100인 것을 특징으로 하는 공동함유 폴리에스테르계 필름.

청구항 6

제 5 항에 있어서, 상기 미립자의 장축직경이 $3\sim 40\mu\text{m}$, 두께가 $1\sim 7\mu\text{m}$, 장축직경과 두께의 비가 3~30인 것을 특징으로 하는 공동함유 폴리에스테르계 필름.

청구항 7

제 1 항에 있어서, 상기 표층내에 존재하는 미립자의 입자직경이 내층내에 존재하는 미립자의 입자직경에 비하여 작은 것을 특징으로 하는 공동함유 폴리에스테르계 필름.

청구항 8

제 1 항에 있어서, 상기 열가소성 수지의 상기 수지조성물에 대한 함유비율이 1~40중량%인 것을 특징으로 하는 공동함유 폴리에스테르계 필름.

청구항 9

제 8 항에 있어서, 상기 열가소성 수지의 상기 수지조성물에 대한 함유비율이 5~30중량%인 것을 특징으로 하는 공동함유 폴리에스테르계 필름.

청구항 10

제 1 항에 있어서, 상기 열가소성 수지가 n-헥산 추출분이 5.0중량% 이하인 폴리스티렌계 수지인 것을 특징으로 하는 공동함유 폴리에스테르계 필름.

청구항 11

제 1 항에 있어서, 상기 폴리에스테르가 에틸렌 글리콜과 테레프탈산 또는 그 유도체를 반응시켜서 얻어지는 것을 특징으로 하는 공동함유 폴리에스테르계 필름.

청구항 12

특허청구의 범위 제 1 항의 공동함유 폴리에스테르계 필름의 적어도 한쪽 편면에 표면층이 설치되어 있으며, 상기 표면층은 그 처리면에 수지용액을 도포하여 형성하는 것을 특징으로 하는 적층체.

청구항 13

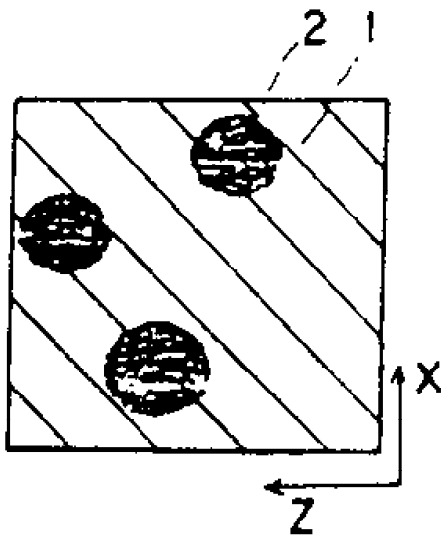
제 12 항에 있어서, 상기 활성화에너지 조사처리가 코로나 방전처리, 자외선 조사처리, 플라즈마처리, 및 전자선 조사처리로 이루어지는 군으로부터 선정된 어느 하나인 것을 특징으로 하는 적층체.

청구항 14

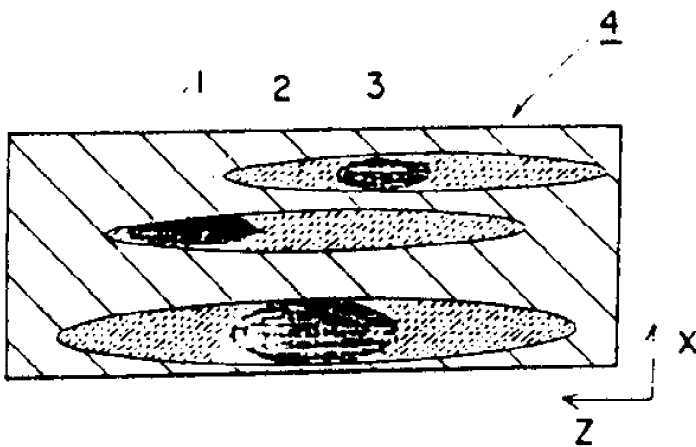
특허청구의 범위 제 1 항의 공동함유 폴리에스테르계 필름의 적어도 한쪽의 편면에 표면층이 설치되어 있으며, 상기 필름의 표면은 활성화에너지 조사처리가 실시되어 그 처리면의 물과의 접촉각이 90° 이하이고, 상기 표면층은 상기 필름의 상기 처리면에 수지용액을 도포하여 형성되고, 상기 표면층이 설치된 필름이 또 1축 연신 또는 2축 연신되어 있는 것을 특징으로 하는 적층체.

도면

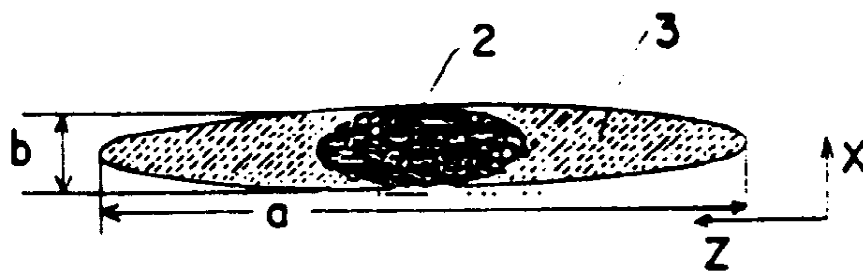
도면1



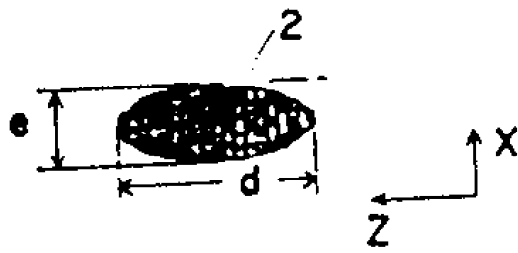
도면2



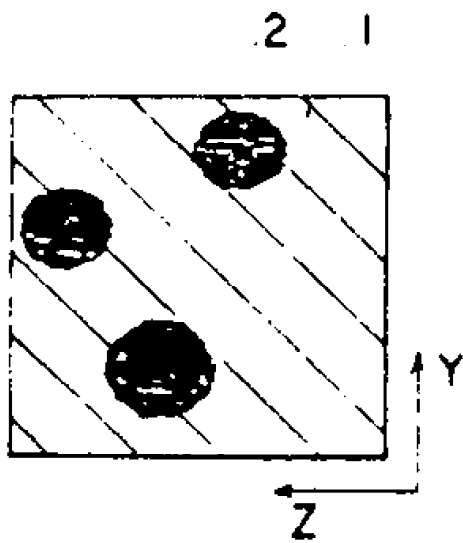
도면3



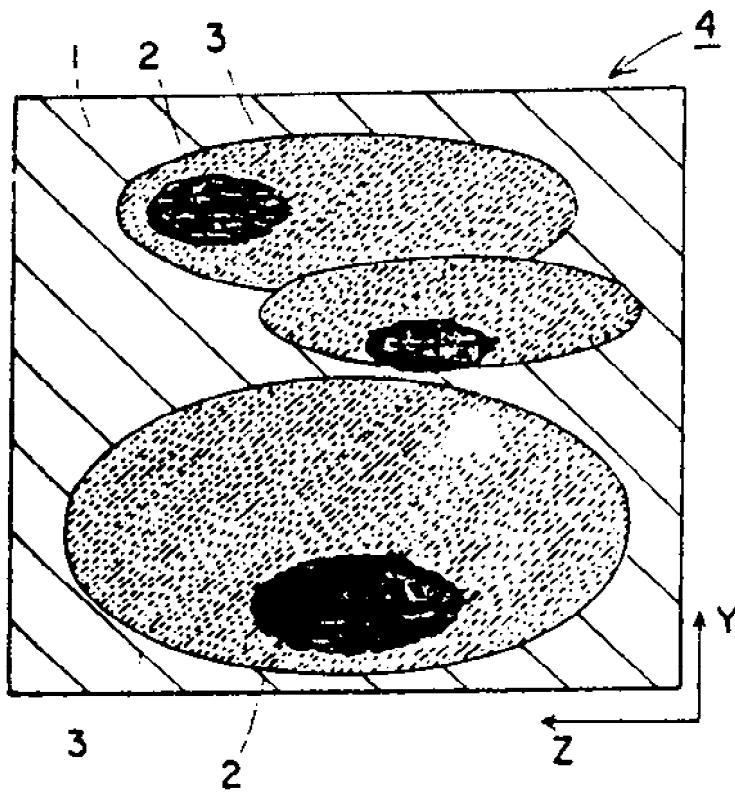
도면4



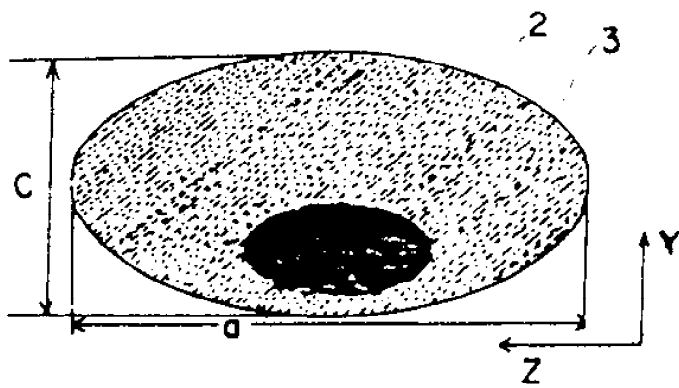
도면5



도면6



도면7



도면8

