

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2024년 12월 5일 (05.12.2024)



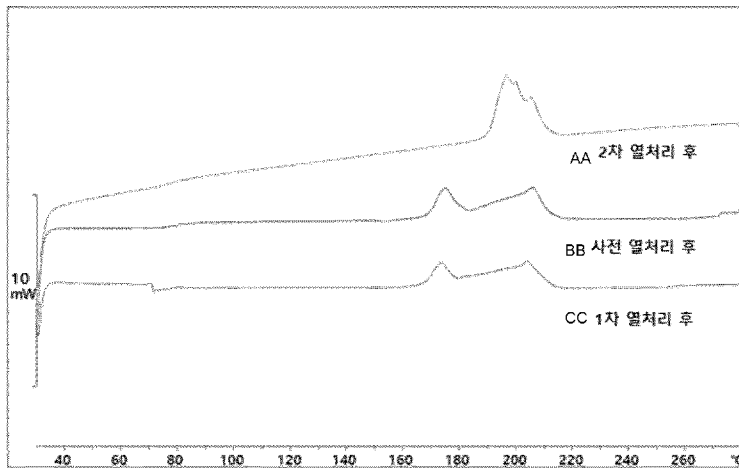
(10) 국제공개번호
WO 2024/248463 A1

- (51) 국제특허분류: *C08J 5/18* (2006.01) *B29C 55/02* (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2024/007248
- (22) 국제출원일: 2024년 5월 28일 (28.05.2024)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2023-0070188 2023년 5월 31일 (31.05.2023) KR
- (71) 출원인: 에스케이케미칼 주식회사 (SK CHEMICALS CO., LTD.) [KR/KR]; 13494 경기도 성남시 분당구 판교로 310, Gyeonggi-do (KR).
- (72) 발명자: 황다영 (HWANG, Da-Young); 13494 경기도 성남시 분당구 판교로 310, Gyeonggi-do (KR). 김상우 (KIM, Sangwoo); 13494 경기도 성남시 분당구 판교로 310, Gyeonggi-do (KR). 엄지연 (EOM, Jiyeon); 13494 경기도 성남시 분당구 판교로 310, Gyeonggi-do (KR).

- 이부연 (LEE, Boo-Youn); 13494 경기도 성남시 분당구 판교로 310, Gyeonggi-do (KR).
- (74) 대리인: 제일특허법인(유) (FIRSTLAW P.C.); 06775 서울특별시 서초구 마방로 60, Seoul (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ,

(54) Title: ORIENTED POLYESTER FILM AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR

(54) 발명의 명칭: 폴리에스테르 연신 필름 및 이의 제조방법



AA ... After first heat treatment
BB ... After pre-heat treatment
CC ... After second heat treatment

(57) Abstract: The present invention relates to an oriented polyester film and a manufacturing method therefor. The oriented polyester film comprises a polyester resin in which a diol component and a dicarboxylic acid component are polymerized. When analyzed by differential scanning calorimetry (DSC) after first heat treatment and second heat treatment, the oriented polyester film exhibits a first melting temperature (T_{m1}) and a second melting temperature (T_{m2}), and shows not less than 0.1 in the ratio (H_2/H_1) of a second heat of fusion (H_2) at the second melting temperature (T_{m2}) to a first heat of fusion (H_1) at the first melting temperature (T_{m1}). The oriented polyester film according to the present invention can be usefully utilized as a heat shrinkable film applied as a label and/or packaging of a plastic container, and in particular, has very excellent crystallinity, thereby increasing recycling process efficiency of a waste plastic container.

[다음 쪽 계속]



UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(57) 요약서: 본 발명은 폴리에스테르 연신 필름 및 이의 제조방법에 관한 것으로서, 상기 폴리에스테르 연신 필름은 디올 성분 및 디카르복실산 성분이 중합된 폴리에스테르 수지를 포함하고, 1차 열처리 및 2차 열처리 후, 시차 주사 열량분석법(DSC)으로 분석 시, 제1 용융 온도(T_{m1}) 및 제2 용융 온도(T_{m2})를 나타내며, 상기 제1 용융 온도(T_{m1})에서의 제1 용해열(H_1)에 대한 상기 제2 용융 온도(T_{m2})에서의 제2 용해열(H_2)의 비율(H_2/H_1)이 0.1 이상을 나타낸다. 이러한 본 발명에 따른 폴리에스테르 연신 필름은 플라스틱 용기의 포장 및/또는 라벨로 적용되는 열수축 필름으로서 유용하게 활용될 수 있고, 특히 결정성이 매우 우수하여, 폐 플라스틱 용기의 재활용 공정 효율을 높일 수 있다.

명세서

발명의 명칭: 폴리에스테르 연신 필름 및 이의 제조방법

기술분야

- [1] 본 발명은 열수축성을 가지면서 결정성이 매우 우수하여 재활용 공정 효율을 높일 수 있는 폴리에스테르 연신 필름 및 상기 폴리에스테르 연신 필름의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 고분자 종류 중에서 폴리에스테르 수지는 기계적 강도, 내열성, 투명성 및 가스 배리어성 등이 우수하기 때문에 다양한 분야의 소재로서 널리 사용되고 있다. 특히, 폴리에스테르 수지를 이용하여 제조된 열수축 필름은 높은 내열성 및 적절한 열수축률을 가져 패트(PET) 병 등과 같은 플라스틱 용기의 포장 및/또는 라벨 용도로 적합하다.
- [3] 한편, 플라스틱 용기의 사용은 실생활을 편리하게 하지만, 무분별하게 버려지거나 과도한 사용으로 인해 환경문제가 매우 심각해지고 있다. 이에 사용이 완료된 폐 플라스틱 용기의 재활용을 위한 방안이 다양하게 마련되고 있다.
- [4] 상기 폐 플라스틱 용기를 재활용하는 공정은 세척 및 파쇄 등을 거치는 물리적 재활용 공정과 해중합 과정을 거치는 화학적 재활용 공정으로 나누어질 수 있다. 그런데 이러한 재활용 공정을 거치기 위해서는 폐 플라스틱을 플라스틱 종류별로 분리하는 전처리 작업이 필요하여 재활용 공정 효율이 떨어지고 있다. 예컨대, 폴리에스테르 필름이 라벨로서 결합된 패트(PET) 병을 재활용하기 위해서는 폴리에스테르 필름을 패트(PET) 병에서 분리(제거)하는 작업이 수반되어야 한다. 이는 폴리에스테르 필름에 포함된 폴리에스테르 수지와 패트(PET) 병에 포함된 패트(PET)의 결정성 차이로 인해 폴리에스테르 필름이 결합된 상태로 패트(PET) 병을 재활용 공정에 투입할 경우, 재활용 공정이 불가능해지기 때문이다.
- [5] 따라서 재활용 공정 효율을 높이기 위해 폴리에스테르 필름을 패트(PET) 병 등과 같은 플라스틱 용기에서 분리(제거)하는 전처리 작업을 생략할 수 있는 기술의 개발이 필요하다.

[6] [선행기술문헌]

[7] [특허문헌]

[8] (특허문헌 1) 대한민국 공개특허공보 제2009-0062882호

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [9] 상술한 종래의 문제를 해결하기 위해 본 발명자들은 다양한 연구를 진행하였으며, 그 결과, 폴리에스테르 수지를 이용하여 제조된 폴리에스테르 연신 필름의 결정성을 극대화시킬 수 있으며, 폐 플라스틱 용기에서 분리(제거)하지 않아도

재활용 공정을 진행할 수 있는 폴리에스테르 연신 필름이 얻어짐을 확인하게 되었다.

- [10] 따라서, 본 발명의 과제는 결정성이 우수한 폴리에스테르 연신 필름 및 이의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

- [11] 상기 과제를 해결하기 위해 본 발명은, 디올 성분 및 디카르복실산 성분이 중합된 폴리에스테르 수지를 포함하고, 1차 열처리 및 2차 열처리 후, 시차 주사 열량 분석법(DSC)으로 분석 시, 제1 용융 온도(T_{m1}) 및 제2 용융 온도(T_{m2})를 나타내며, 상기 제1 용융 온도(T_{m1})에서의 제1 용해열(H_1)에 대한 상기 제2 용융 온도(T_{m2})에서의 제2 용해열(H_2)의 비율(H_2/H_1) 0.1 이상인, 폴리에스테르 연신 필름을 제공한다.
- [12] 또한, 본 발명은, 디올 성분 및 디카르복실산 성분이 중합된 폴리에스테르 수지를 포함하는 폴리에스테르 연신 필름으로서, 상기 폴리에스테르 연신 필름을 70 °C에서 1차 열처리하고, 160 °C에서 사전 열처리한 후, 1 cm × 1 cm로 재단하여 얻은 폴리에스테르 연신 필름 샘플, 및 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 용기를 직경 12.5 mm 메쉬(mesh) 체(sieve)에 통과시켜 얻은 PET 샘플을 97:3 중량비로 혼합하고 195 °C에서 90분간 열처리한 후, 상기 열처리된 혼합 샘플을 상기 체에 통과시켜 상기 폴리에스테르 연신 필름의 결정성을 평가할 때, 하기 식 2로 표시되는 결정성 분율이 30 % 이상인, 폴리에스테르 연신 필름을 제공한다:
- [13] [식 2]
- [14] 결정성 분율(%) = $(F_T / F_m) \times 100$
- [15] 상기 식 2에서,
- [16] 상기 F_T 는 상기 열처리된 혼합 샘플의 전체 중량(M_T)에 대한 상기 열처리된 혼합 샘플 중 12.5 mm 메쉬(mesh) 체(sieve)에 통과한 샘플의 중량(S_s)의 비율($(S_s/M_T) \times 100, \%$)이고,
- [17] 상기 F_m 은 상기 열처리된 혼합 샘플의 전체 중량(M_T)에 대한 상기 열처리된 혼합 샘플 중 12.5 mm 메쉬(mesh) 체(sieve)에 남아있는 응집된 샘플의 중량(C_s)의 비율($(C_s/M_T) \times 100, \%$)이다.
- [18] 또한 본 발명은, 디올 성분 및 디카르복실산 성분을 중합하여 폴리에스테르 수지를 제조하는 단계; 상기 폴리에스테르 수지로부터 폴리에스테르 연신 시트를 제조하는 단계; 및 상기 연신 시트를 열고정하는 단계를 포함하고, 1차 열처리 및 2차 열처리 후, 시차 주사 열량분석법(DSC)으로 분석 시, 제1 용융 온도(T_{m1}) 및 제2 용융 온도(T_{m2})를 나타내며, 상기 제1 용융 온도(T_{m1})에서의 제1 용해열(H_1)에 대한 상기 제2 용융 온도(T_{m2})에서의 제2 용해열(H_2)의 비율(H_2/H_1)이 0.1 이상인, 폴리에스테르 연신 필름의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

- [19] 본 발명에 따른 폴리에스테르 연신 필름은 특정 조건에서 2회 이상의 열처리 시, 다수의 용융 온도(T_m)를 가지며 특정 범위의 용해열 비율을 만족함으로써, 우수한 열수축성을 나타내면서 결정성을 극대화시킬 수 있다.
- [20] 따라서 본 발명에 따른 폴리에스테르 연신 필름은 플라스틱 용기(예컨대, 패트(PET) 병)의 포장 및/또는 라벨로 적용되는 열수축 필름으로서 유용하게 사용될 수 있다.
- [21] 나아가, 본 발명에 따른 폴리에스테르 연신 필름은 높은 결정성으로 인해 사용이 완료된 폐 플라스틱 용기의 재활용 공정 시 폴리에스테르 연신 필름을 분리하지 않아도 폐 플라스틱 용기의 재활용 공정(폴리에스테르 연신 필름이 결합된 상태로 폐 플라스틱 용기를 재활용 공정에 투입 가능)이 가능할 수 있다. 이에 따라 본 발명은 종래 대비 재활용 공정 효율을 높일 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [22] 도 1은 본 발명의 실시예 6에서 제조한 폴리에스테르 연신 필름을 DSC 분석한 결과(그래프)이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [23] 이하, 본 발명을 구체적으로 설명한다. 여기서 본 발명은 이하에서 설명된 내용에 한정되는 것이 아니라 발명의 요지가 변경되지 않는 한, 다양한 형태로 변형될 수 있다.
- [24] 본 명세서에서 "포함"한다는 기재는 특정 특성, 영역, 단계, 공정, 요소 및/또는 성분을 구체화하기 위한 것이며, 특별히 반대되는 기재가 없는 한, 그 외 다른 특성, 영역, 단계, 공정, 요소 및/또는 성분의 존재나 부가를 제외시키는 것은 아니다.
- [25] 본 명세서에서 제1, 제2 등의 용어는 다양한 구성 요소를 설명하기 위해 사용되는 것으로, 상기 구성 요소들이 상기 용어들로 한정되는 것은 아니다. 상기 용어들은 하나의 구성 요소를 다른 구성 요소와 구별하는 목적으로 사용된다.
- [26] 본 명세서에 기재된 구성성분의 양, 반응 조건 등을 나타내는 모든 숫자 및 표현은 특별한 기재가 없는 한 모든 경우에 "약"이라는 용어로 수식되는 것으로 이해될 수 있다.
- [27]
- [28] 일반적으로 고분자 수지의 용융 온도(T_m)는 고분자 수지의 결정성 부분이 녹기 시작하는 온도인 결정화 온도(T_c)의 한계치로 정의된다. 이러한 용융 온도(T_m)가 다수 존재하는 고분자 수지는 결정성 부분을 녹이기 위해 많은 열량이 필요하다는 것을 의미하고, 이는 고분자 수지의 결정성이 극대화되었다는 것으로 해석될 수 있다.
- [29] 이러한 점을 바탕으로, 고분자 수지인 폴리에스테르 수지를 포함하는 본 발명의 폴리에스테르 연신 필름은 특정 조건의 1차 열처리 및 2차 열처리를 통해 다

수의 용융 온도(T_m)를 가지며, 상기 다수의 용융 온도에서의 용해열의 비율이 특정 범위를 만족함으로써 높은 결정성을 나타낸다.

[30] 특히, 일 실시예에 따른 폴리에스테르 연신 필름은 1차 열처리를 통해 폴리에스테르 연신 필름을 수축시킬 수 있고, 2차 열처리를 통해 폴리에스테르 연신 필름의 결정성을 향상시킬 수 있다.

[31] 아울러, 상기 2차 열처리 조건을 다양하게 조절하여, 상기 폴리에스테르 연신 필름의 결정성을 최적화 할 수 있으며, 이러한 최적화된 결정성으로 인해 플라스틱 용기(예컨대, 패트(PET) 병)의 포장 및/또는 라벨로 적용되는 열수축 필름으로서 유용하게 사용될 수 있음은 물론, 나아가 사용이 완료된 폐 플라스틱 용기의 재활용 공정 시 폴리에스테르 연신 필름(폴리에스테르 필름)을 분리하지 않아도 폐 플라스틱 용기의 재활용 공정(폴리에스테르 연신 필름이 결합된 상태로 폐 플라스틱 용기를 재활용 공정에 투입 가능)이 가능하여 재활용 공정 효율을 현저히 향상시킬 수 있다는 기술적 의의를 갖는다.

[32] 이에 대해 구체적으로 설명하면 다음과 같다.

[33]

[34] 폴리에스테르 연신 필름

[35] 일 실시예에 따른 폴리에스테르 연신 필름은 디올 성분 및 디카르복실산 성분이 중합된 폴리에스테르 수지를 포함하고, 1차 열처리 및 2차 열처리 후, 시차 주사 열량분석법(DSC)으로 분석 시, 제1 용융 온도(T_{m1}) 및 제2 용융 온도(T_{m2})를 나타내며, 상기 제1 용융 온도(T_{m1})에서의 제1 용해열(H_1)에 대한 상기 제2 용융 온도(T_{m2})에서의 제2 용해열(H_2)의 비율(H_2/H_1)이 0.1 이상이다.

[36] 구체적으로 상기 폴리에스테르 연신 필름은 폴리에스테르 수지를 포함하는 연신 필름으로서, 1차 열처리 온도에서 열처리함으로써 우수한 열수축성을 구현할 수 있고, 이렇게 열수축된 폴리에스테르 연신 필름을 2차 열처리 온도에서 다시 열처리함으로써, 상기 열수축된 폴리에스테르 연신 필름의 결정성을 최적으로 향상시켜 우수한 열수축성을 유지하면서 결정성이 향상된 열수축 필름을 제공할 수 있다.

[37] 상기 폴리에스테르 연신 필름의 결정성은 재활용성 및 재활용성 공정 효율을 나타내는 지표가 될 수 있다. 즉, 상기 폴리에스테르 연신 필름의 결정성이 높을수록, 재활용성이 증가하고 재활용 고정 효율이 향상될 수 있다.

[38] 일 실시예에 따른 폴리에스테르 연신 필름은 2회 이상의 열처리 공정을 통해 필름의 결정성이 최적으로 향상될 수 있어서, 상기 폴리에스테르 연신 필름이 폐 플라스틱 용기에 결합된 상태로 재활용 공정이 이루어지더라도 폐 플라스틱 용기와 용착이 감소하여, 폐 플라스틱 용기에서 상기 폴리에스테르 연신 필름을 분리(제거)하는 과정을 거치지 않고도 폐 플라스틱 용기의 재활용 공정을 수행할 수 있어, 재활용 공정 효율을 높일 수 있다.

- [39] 한편, 본 발명에 따른 폴리에스테르 연신 필름은 폴리에스테르 수지로부터 제조된 연신 필름을 2회 이상 열처리하여 제조된 폴리에스테르 필름일 수 있다.
- [40] 구체적으로, 본 발명에 따른 폴리에스테르 연신 필름은 폴리에스테르 수지로부터 제조된 연신 필름을 1차 열처리 온도에서 열처리한 후, 2차 열처리 온도에서 다시 열처리하여 제조된 폴리에스테르 필름일 수 있다. 또한, 상기 2차 열처리 온도에서 열처리 시, 1회 또는 2회 이상 나누어 열처리하여 제조된 폴리에스테르 필름일 수 있다.
- [41] 예컨대, 상기 폴리에스테르 연신 필름은 2회 이상, 구체적으로 2회 내지 3회 열처리하여 제조된 폴리에스테르 필름일 수 있다. 구체적으로, 상기 폴리에스테르 연신 필름은 예컨대 1차 열처리 및 2차 열처리, 또는 1차 열처리, 2차 열처리의 사전 열처리 및 2차 열처리하여 제조된 폴리에스테르 필름일 수 있다.
- [42] 본 명세서에서, 상기 폴리에스테르 연신 필름은, 상기 폴리에스테르 수지를 용융하여 시트화한 후, 상기 시트를 연신한 필름을 포함할 수 있다.
- [43] 구체적으로, 상기 폴리에스테르 연신 필름은 상기 폴리에스테르 수지의 용융 및 캐스팅 공정, 연신 공정, 및/또는 열고정 공정 등을 거쳐 얻은 연신 필름일 수 있다. 상기 폴리에스테르 연신 필름의 구체적인 공정 방법은 후술하는 바와 같다.
- [44] 일 실시예에 따르면, 상기 1차 열처리 온도는 60 내지 105 °C일 수 있고, 구체적으로는 62 내지 104 °C, 62 내지 103 °C, 65 내지 102 °C, 68 내지 100 °C, 70 내지 100 °C, 70 내지 98 °C, 70 내지 97 °C, 또는 70 내지 96 °C일 수 있다.
- [45] 상기 1차 열처리는 상기 폴리에스테르 연신 필름의 수축 공정으로서, 상기 1차 열처리 온도가 상기 범위를 만족함으로써, 상기 폴리에스테르 연신 필름은 목적하는 수준의 우수한 열수축성을 구현할 수 있다.
- [46] 또한 상기 2차 열처리 온도는 140 내지 220 °C일 수 있고, 구체적으로는 141 내지 219 °C, 142 내지 218 °C, 143 내지 217 °C, 144 내지 216 °C, 145 내지 215 °C, 145 내지 214 °C, 146 내지 213 °C, 또는 150 내지 210 °C일 수 있다.
- [47] 상기 2차 열처리는 상기 1차 열처리에 의해 수축된 폴리에스테르 연신 필름의 결정화 공정으로서, 상기 2차 열처리 온도가 상기 범위를 만족함으로써, 상기 폴리에스테르 연신 필름은 목적하는 수준의 우수한 결정성을 구현할 수 있다.
- [48] 즉, 상기 폴리에스테르 연신 필름의 1차 열처리 및 2차 열처리를 수행함으로써, 우수한 열수축성 및 높은 결정성을 동시에 구현할 수 있다.
- [49] 특히, 상기 1차 및 2차 열처리 온도가 각각 상기 범위를 만족함으로써, 상기 폴리에스테르 연신 필름은 요구되는 수준으로 높은 결정성을 가지면서 열수축성이 우수할 수 있다.
- [50] 또한, 상기 2차 열처리 조건을 다양하게 변화시킴으로써 결정성을 조절할 수 있다.
- [51] 예컨대, 상기 2차 열처리는 상기 1차 열처리된 폴리에스테르 연신 필름을 사전 열처리(2차 열처리의 사전 열처리)한 후, 상기 2차 열처리를 수행할 수 있다.

- [52] 구체적으로, 상기 2차 열처리는 상기 1차 열처리된 폴리에스테르 연신 필름을 사전 열처리하는 단계, 및 상기 사전 열처리된 폴리에스테르 연신 필름을 2차 열처리하는 단계를 포함할 수 있다.
- [53] 상기 사전 열처리는 상기 2차 열처리와 동일 또는 유사한 온도 범위에서 수행될 수 있다. 예컨대, 상기 사전 열처리 온도는 140 내지 220 °C일 수 있고, 구체적으로는 141 내지 219 °C, 142 내지 218 °C, 143 내지 217 °C, 144 내지 216 °C, 145 내지 215 °C, 146 내지 214 °C, 147 내지 213 °C, 또는 150 내지 210 °C에서 1분 내지 30분, 1분 내지 20분, 5분 내지 30분, 5분 내지 25분, 5분 내지 20분, 5분 내지 15분, 6분 내지 25분, 6분 내지 20분, 6분 내지 15분, 또는 6분 내지 13분 동안 수행될 수 있다.
- [54] 상기 2차 열처리 시, 상기 범위에서 사전 열처리를 수행하는 경우, 상기 사전 열처리를 통해 상기 1차 열처리에 의해 수축된 폴리에스테르 연신 필름이 결정화되고, 상기 2차 열처리를 통해 폴리에스테르 연신 필름의 결정성이 최적의 범위로 극대화될 수 있어서, 재활용 공정 효율성을 더욱 향상시킬 수 있다.
- [55] 한편, 상기 1차 열처리 및 상기 2차 열처리 후, 폴리에스테르 연신 필름을 분석하는 시차 주사 열량분석법(DSC)은 구체적으로 변조 시차 주사 열량분석법(modulated DSC, MDSC)일 수 있고, 보다 구체적으로는 온도-변조 시차 주사 열량분석법(temperature-modulated DSC, TMDSC)일 수 있다. 상기 시차 주사 열량분석법(DSC)으로 분석 시, 승온 속도 조건은 예컨대, 상온에서 280 °C까지 10 °C/분의 승온 속도 조건이 적용될 수 있다.
- [56] 일 실시예에 따르면, 상기 1차 열처리 및 상기 2차 열처리 시 나타나는 상기 제1 용융 온도(T_{m1}) 및 상기 제2 용융 온도(T_{m2})는 특별히 한정되지 않으나, 각각 150 내지 230 °C일 수 있고, 이때, 제1 용융 온도(T_{m1})와 제2 용융 온도(T_{m2})는 서로 상이할 수 있다. 구체적으로 상기 제1 용융 온도(T_{m1})는 상기 제2 용융 온도(T_{m2})보다 낮을 수 있다.
- [57] 즉, 상기 1차 열처리 후, 상기 제1 용융 온도(T_{m1})는 150 내지 230 °C일 수 있고, 구체적으로는 152 내지 230 °C, 154 내지 220 °C, 156 내지 220 °C, 158 내지 215 °C, 160 내지 215 °C, 162 내지 215 °C, 또는 162 내지 210 °C일 수 있다.
- [58] 또한, 상기 1차 열처리 후, 1개 이상의 제1 용융 온도(T_{m1})를 나타낼 수 있다.
- [59] 즉, 상기 1차 열처리 후, 1개 또는 다수의 제1 용융 온도(T_{m1})를 나타낼 수 있으며, 상기 다수의 제1 용융 온도(T_{m1})는 상기 범위에서 서로 상이한 용융 온도를 나타낼 수 있다.
- [60] 또한 상기, 제2 용융 온도(T_{m2})는 150 내지 230 °C일 수 있고, 구체적으로는 155 내지 230 °C, 170 내지 230 °C, 175 내지 229 °C, 180 내지 229 °C, 185 내지 228 °C, 190 내지 228 °C, 또는 195 내지 228 °C일 수 있다.

- [61] 구체적으로, 상기 2차 열처리 후, 상기 제2 용융 온도(T_{m2})는 150 °C 내지 230 °C이며, 결정성을 가질 수 있다. 또한, 상기 2차 열처리 후, 목적하는 용융 온도(T_{m2}) 및 상기 해당 온도에서의 엔탈피를 지닐 수 있다.
- [62] 이때, 상기 제1 용융 온도(T_{m1})와 상기 제2 용융 온도(T_{m2})는 서로 상이할 수 있다.
- [63] 또한, 상기 2차 열처리 후, 1개 이상의 제2 용융 온도(T_{m2})를 나타낼 수 있다.
- [64] 즉, 상기 2차 열처리 후, 1개 또는 다수의 제2 용융 온도(T_{m2})를 나타낼 수 있으며, 상기 다수의 제2 용융 온도(T_{m2})는 상기 범위에서 서로 상이한 용융 온도를 나타낼 수 있다.
- [65] 상기 제1 및 제2 용융 온도(T_{m1} , T_{m2}) 각각의 범위가 상기 범위 내임에 따라 본 발명에 따른 폴리에스테르 연신 필름은 요구되는 수준으로 높은 결정성을 가지면서 열수축성, 내열성 및 내구성이 향상될 수 있다.
- [66] 또한, 상기 폴리에스테르 연신 필름을 상기 1차 열처리 후, 상기 2차 열처리 전에 사전 열처리 한 후, 시차 주사 열량분석법(DSC)으로 분석 시 제2-p 용융 온도(T_{m2-p})를 나타내며, 상기 제2-p 용융 온도(T_{m2-p})는 150 내지 230 °C일 수 있고, 구체적으로는 155 내지 230 °C, 156 내지 230 °C, 157 내지 229 °C, 160 내지 229 °C, 160 내지 228 °C 또는 160 내지 225 °C 일 수 있다.
- [67] 또한, 상기 1차 열처리된 폴리에스테르 연신 필름을 상기 2차 열처리 전에 사전 열처리 한 후, 시차 주사 열량분석법(DSC)으로 분석 시 1개 이상의 상기 제2-p 용융 온도(T_{m2-p})를 나타낼 수 있다.
- [68] 즉, 상기 1차 열처리된 폴리에스테르 연신 필름의 사전 열처리 후, 1개 또는 다수의 제2-p 용융 온도(T_{m2-p})를 나타낼 수 있으며, 상기 다수의 제2-p 용융 온도(T_{m2-p})는 상기 범위에서 서로 상이한 용융 온도를 나타낼 수 있다.
- [69] 상기 제2-p 용융 온도(T_{m2-p})의 범위가 상기 범위 내를 만족함으로써, 상기 폴리에스테르 연신 필름의 결정성이 극대화되면서 열수축성, 내열성 및 내구성이 더욱 향상될 수 있다.
- [70] 한편, 일 실시예에 따르면, 상기 제1 용융 온도(T_{m1})와 상기 제2 용융 온도(T_{m2}) 각각에서 특정 범위의 용해열(용융열 또는 ΔH)을 가질 수 있다. 상기 용해열은 물질이 녹을 때 필요한 열의 양을 의미하며, 상기 용해열 및 용해열의 비율을 조절함으로써, 목적하는 범위로 결정성을 조절할 수 있다.
- [71] 구체적으로, 상기 1차 열처리 후, 상기 제1 용융 온도(T_{m1})에서의 제1 용해열(H_1)은 1.0 J/g 이상, 1.5 J/g 이상, 2.0 J/g 이상, 40.0 J/g 이하, 35.0 J/g 이하, 30.0 J/g 이하, 28.0 J/g 이하, 또는 27.0 J/g 이하일 수 있다. 더욱 구체적으로 상기 1차 열처리 후, 상기 제1 용융 온도(T_{m1})에서의 제1 용해열(H_1)은 예컨대 1.0 J/g 내지 40.0 J/g, 1.0 J/g 내지 30.0 J/g, 1.0 J/g 내지 28.0 J/g, 2.0 J/g 내지 40.0 J/g, 2.0 J/g 내지 30.0 J/g, 2.0 J/g 내지 28.0 J/g, 3.0 J/g 내지 40.0 J/g, 3.0 J/g 내지 30.0 J/g, 3.0 J/g 내지 28.0

J/g, 4.0 J/g 내지 40.0 J/g, 4.0 J/g 내지 30.0 J/g, 4.0 J/g 내지 28.0 J/g, 4.8 J/g 내지 40.0 J/g, 4.8 J/g 내지 30.0 J/g, 또는 4.8 J/g 내지 28.0 J/g일 수 있다.

- [72] 상기 1차 열처리 후, 상기 제1 용융 온도(T_{m1})에서의 제1 용해열(H_1)이 상기 범위를 만족하는 경우, 목적하는 열수축률 및 결정성을 만족하는 데에 유리할 수 있다. 특히, 본 발명에 따른 폴리에스테르 연신 필름은 폴리에스테르 수지를 포함하는 연신 필름으로부터 제조되는데, 이때, 상기 연신 필름은 1차 열처리에 의해 우수한 열수축성을 나타내며, 이로부터 제조된 상기 폴리에스테르 연신 필름은 열수축성이 우수한 것이다.
- [73] 또한, 상기 1차 열처리 후 1개 이상의 제1 용융 온도(T_{m1})를 나타내며, 전체 용해열의 총 합(H_{1T})은 1.0 J/g 이상, 1.5 J/g 이상, 2.0 J/g 이상, 40.0 J/g 이하, 35.0 J/g 이하, 30.0 J/g 이하, 25.0 J/g 이하, 또는 20.0 J/g 이하일 수 있다. 더욱 구체적으로 상기 1차 열처리 후, 전체 용해열의 총 합(H_{1T})은 예컨대 1.0 J/g 내지 40.0 J/g, 1.0 J/g 내지 30.0 J/g, 1.0 J/g 내지 28.0 J/g, 2.0 J/g 내지 40.0 J/g, 2.0 J/g 내지 30.0 J/g, 2.0 J/g 내지 28.0 J/g, 3.0 J/g 내지 40.0 J/g, 3.0 J/g 내지 30.0 J/g, 3.0 J/g 내지 28.0 J/g, 4.0 J/g 내지 40.0 J/g, 4.0 J/g 내지 30.0 J/g, 4.0 J/g 내지 28.0 J/g, 4.8 J/g 내지 40.0 J/g, 4.8 J/g 내지 30.0 J/g, 또는 4.8 J/g 내지 28.0 J/g일 수 있다.
- [74] 상기 전체 용해열의 총 합(H_{1T})이 상기 범위를 만족하는 경우, 목적하는 효과를 구현하는 데에 더욱 유리할 수 있다.
- [75] 또한, 상기 2차 열처리 후, 상기 제2 용융 온도(T_{m2})에서의 제2 용해열(H_2)은 0.0 J/g 초과, 0.1 J/g 이상, 0.5 J/g 이상, 1.0 J/g 이상, 1.5 J/g 이상, 50.0 J/g 미만, 45.0 J/g 이하, 40.0 J/g 이하, 35.0 J/g 이하, 또는 30.0 J/g 이하일 수 있다. 더욱 구체적으로 상기 2차 열처리 후, 상기 제2 용융 온도(T_{m2})에서의 제2 용해열(H_2)은 예컨대 0.0 J/g 초과 내지 50.0 J/g 미만, 0.1 J/g 내지 49.0 J/g, 0.1 J/g 내지 45.0 J/g, 0.1 J/g 내지 40.0 J/g, 0.5 J/g 내지 49.0 J/g, 0.5 J/g 내지 45.0 J/g, 0.5 J/g 내지 40.0 J/g, 0.5 J/g 내지 33.0 J/g, 0.5 J/g 내지 30.0 J/g, 1.0 J/g 내지 49.0 J/g, 1.0 J/g 내지 45.0 J/g, 1.0 J/g 내지 40.0 J/g, 1.0 J/g 내지 33.0 J/g, 1.0 J/g 내지 30.0 J/g, 1.5 J/g 내지 49.0 J/g, 1.5 J/g 내지 45.0 J/g, 1.5 J/g 내지 40.0 J/g, 1.5 J/g 내지 33.0 J/g, 또는 1.5 J/g 내지 30.0 J/g일 수 있다.
- [76] 상기 2차 열처리 후, 상기 제2 용융 온도(T_{m2})에서의 제2 용해열(H_2)이 상기 범위를 만족하는 경우, 목적하는 열수축률 및 결정성을 만족하는 데에 더욱 유리할 수 있다.
- [77] 상기 2차 열처리 후 1개 이상의 제2 용융 온도(T_{m2})를 나타내며, 전체 용해열의 총 합(H_{2T})이 1.0 J/g 이상, 1.5 J/g 이상, 50.0 J/g 미만, 49.0 J/g 이하, 45.0 J/g 이하, 40.0 J/g 이하, 35.0 J/g 이하, 또는 30.0 J/g 이하일 수 있다. 더욱 구체적으로 상기 2차 열처리 후, 전체 용해열의 총 합(H_{2T})은 예컨대 1.0 J/g 내지 49.0 J/g, 1.0 J/g 내지 45.0 J/g, 1.0 J/g 내지 40.0 J/g, 1.0 J/g 내지 33.0 J/g, 1.0 J/g 내지 30.0 J/g, 1.5 J/g 내지 49.0 J/g,

- 1.5 J/g 내지 45.0 J/g, 1.5 J/g 내지 40.0 J/g, 1.5 J/g 내지 33.0 J/g, 또는 1.5 J/g 내지 30.0 J/g일 수 있다.
- [78] 상기 전체 용해열의 총 합(H_{2T})이 상기 범위를 만족하는 경우, 목적하는 효과를 구현하는 데에 더욱 유리할 수 있다.
- [79] 또한, 상기 폴리에스테르 연신 필름을 상기 1차 열처리 후, 상기 2차 열처리 전에 사전 열처리 한 후, 상기 제2-p 용융 온도(T_{m2-p})에서의 제2-p 용해열(H_{2-p})은 1.0 J/g 이상, 1.5 J/g 이상, 2.0 J/g 이상, 40.0 J/g 이하, 35.0 J/g 이하, 또는 33.0 J/g 이하일 수 있다. 더욱 구체적으로 상기 제2-p 용융 온도(T_{m2-p})에서의 제2-p 용해열(H_{2-p})은 예컨대 1.0 J/g 내지 40.0 J/g, 1.0 J/g 내지 38.0 J/g, 1.0 J/g 내지 35.0 J/g, 2.0 J/g 내지 40.0 J/g, 2.0 J/g 내지 38.0 J/g, 2.0 J/g 내지 35.0 J/g, 3.0 J/g 내지 40.0 J/g, 3.0 J/g 내지 38.0 J/g, 3.0 J/g 내지 35.0 J/g, 4.0 J/g 내지 40.0 J/g, 4.0 J/g 내지 38.0 J/g, 4.0 J/g 내지 35.0 J/g, 4.7 J/g 내지 40.0 J/g, 4.7 J/g 내지 38.0 J/g, 또는 4.7 J/g 내지 35.0 J/g일 수 있다.
- [80] 상기 1차 열처리된 폴리에스테르 연신 필름의 사전 열처리 후, 상기 제2-p 용융 온도(T_{m2-p})에서의 제2-p 용해열(H_{2-p})이 상기 범위를 만족하는 경우, 상기 필름의 결정성이 극대화되어, 재활용 공정 효율성을 더욱 향상시킬 수 있다.
- [81] 또한, 상기 제1 용융 온도(T_{m1})에서의 제1 용해열(H_1)에 대한 상기 제2 용융 온도(T_{m2})에서의 제2 용해열(H_2)의 비율(H_2/H_1)에 따라 상기 폴리에스테르 연신 필름의 결정성이 달라질 수 있다.
- [82] 구체적으로, 상기 제1 용융 온도(T_{m1})에서의 제1 용해열(H_1)에 대한 상기 제2 용융 온도(T_{m2})에서의 제2 용해열(H_2)의 비율(H_2/H_1)은 0.1 이상, 예컨대 0.1 내지 10.0, 0.2 내지 9.5, 0.3 내지 9.0, 0.3 내지 8.5, 0.3 내지 8.0, 0.3 내지 7.0, 0.3 내지 6.0, 0.3 내지 5.0, 0.3 내지 4.0, 0.3 내지 3.8, 0.3 내지 3.5, 0.3 내지 3.0, 0.3 내지 2.9, 0.3 내지 2.5, 1.0 내지 3.5, 1.0 내지 3.4, 또는 1.0 내지 3.0일 수 있다.
- [83] 상기 제1 용융 온도(T_{m1})에서의 제1 용해열(H_1)에 대한 상기 제2 용융 온도(T_{m2})에서의 제2 용해열(H_2)의 비율(H_2/H_1)이 상기 범위를 만족하는 경우, 우수한 열수축성을 만족하는 동시에 결정성을 향상시킬 수 있다.
- [84] 실시예에 따르면, 상기 폴리에스테르 연신 필름은 1차 열처리 후, 사전 열처리 후 및 2차 열처리 후의 용해열의 합이 증가할 수 있다. 특히 상기 2차 열처리 후 열처리 전 대비 상승된 다수의 용융 온도를 나타내었다. 이로 인해, 사전 열처리로 인해 결정화가 시작되어 2차 열처리 후 결정성이 더욱 향상될 수 있음을 알 수 있다.
- [85] 또한, 상기 2차 열처리 후 전체 용해열의 총 합(H_{2T})에 대한 상기 1차 열처리 후 전체 용해열의 총 합(H_{1T})의 비율(H_{1T}/H_{2T})이 0.1 이상, 예컨대 0.1 내지 10.0, 0.1 내지 9.5, 0.1 내지 9.0, 0.2 내지 8.5, 0.2 내지 8.0, 0.3 내지 7.0, 0.3 내지 6.0, 0.3 내지 5.0, 0.3 내지 4.0, 0.3 내지 3.8, 0.3 내지 3.5 또는 0.3 내지 3.0일 수 있다.

- [86] 또한, 상기 제2-p 용융 온도(T_{m2-p})에서의 제2-p 용해열(H_{2-p})에 대한 상기 제2 용융 온도(T_{m2})에서의 제2 용해열(H_2)의 비율(H_2/H_{2-p})은 0.1 이상, 예컨대 0.1 내지 10.0, 0.2 내지 9.5, 0.3 내지 9.0, 0.3 내지 8.5, 0.3 내지 8.0, 0.3 내지 7.0, 0.3 내지 6.0, 0.3 내지 5.0, 0.3 내지 4.0, 0.3 내지 3.8, 0.3 내지 3.5, 0.3 내지 3.3, 0.3 내지 3.2, 0.35 내지 3.0, 0.35 내지 2.8, 또는 0.35 내지 2.5일 수 있다.
- [87] 상기 제2-p 용융 온도(T_{m2-p})에서의 제2-p 용해열(H_{2-p})에 대한 상기 제2 용융 온도(T_{m2})에서의 제2 용해열(H_2)의 비율(H_2/H_{2-p})이 상기 범위를 만족하는 경우, 우수한 열수축성을 만족하는 동시에 결정성을 극대화시킬 수 있다.
- [88] 한편, 상기 폴리에스테르 연신 필름은 하기 식 1-1로 표시되는 열수축률이 40 % 이상일 수 있다.
- [89] [식 1-1]
$$\text{열수축률}(TS_{80}, \%) = \frac{L_{25} - L_{80}}{L_{25}} \times 100$$
- [90] 상기 식 1-1에서,
- [91] L_{25} 는 25 °C에서 상기 폴리에스테르 연신 필름 샘플의 초기 횡방향(TD) 길이이고,
- [92] L_{80} 는 80 °C의 온수 중에 10초간 침지시킨 후 상기 폴리에스테르 연신 필름 샘플의 횡방향(TD) 길이이다.
- [93] 구체적으로, 상기 폴리에스테르 연신 필름은, 상기 식 1-1로 표시되는 주수축 방향의 열수축률이 40 % 이상일 수 있고, 보다 구체적으로는 42 % 이상, 44 % 이상, 46 % 이상, 48 % 이상, 50 % 이상, 52 % 이상, 55 % 이상, 또는 60 % 이상일 수 있다. 예컨대, 상기 80 °C에서 주수축 방향의 열수축률은 40 내지 70 %, 41 내지 65 %, 42 내지 60 %, 43 내지 60 %, 44 내지 58 %, 또는 45 내지 56 %일 수 있다.
- [94] 또한, 상기 폴리에스테르 연신 필름은 하기 식 1-2로 표시되는 열수축률이 50 % 이상일 수 있다.
- [95] [식 1-2]
$$\text{열수축률}(TS_{90}, \%) = \frac{L_{25} - L_{90}}{L_{25}} \times 100$$
- [96] 상기 식 1-2에서,
- [97] L_{25} 는 25 °C에서 상기 폴리에스테르 연신 필름 샘플의 초기 횡방향(TD) 길이이고,
- [98] L_{90} 는 90 °C의 온수 중에 10초간 침지시킨 후 상기 폴리에스테르 연신 필름 샘플의 횡방향(TD) 길이이다.
- [99] 구체적으로, 상기 폴리에스테르 연신 필름은, 상기 식 1-2로 표시되는 주수축 방향의 열수축률이 50 % 이상일 수 있고, 구체적으로는 51 % 이상, 52 % 이상, 54 % 이상, 56 % 이상, 60 % 이상, 63 % 이상, 또는 65 % 이상일 수 있다. 예컨대, 상기 90 °C에서 주수축 방향의 열수축률은 50 내지 80 %, 51 내지 80 %, 52 내지 80 %, 53 내지 79 %, 54 내지 79 %, 또는 55 내지 78 %일 수 있다.

- [100] 한편, 플라스틱 용기, 구체적으로 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 용기에 상기 폴리에스테르 연신 필름을 포함하는 폴리에스테르 라벨을 적용 시, 결정성 분율이 30 % 이상일 수 있다.
- [101] 실시예에 따르면, 디올 성분 및 디카르복실산 성분이 중합된 폴리에스테르 수지를 포함하는 폴리에스테르 연신 필름으로서, 상기 폴리에스테르 연신 필름을 70 °C에서 1차 열처리하고, 160 °C에서 사전 열처리한 후, 1 cm × 1 cm로 재단하여 얻은 폴리에스테르 연신 필름 샘플, 및 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 용기를 직경 12.5 mm 메쉬(mesh) 체(sieve)에 통과시켜 얻은 PET 샘플을 97:3 중량비로 혼합하고 195 °C에서 90분간 열처리한 후, 상기 열처리된 혼합 샘플을 상기 체에 통과시켜 상기 폴리에스테르 연신 필름의 결정성을 평가할 때, 하기 식 2로 표시되는 결정성 분율이 30 % 이상이다:
- [102] [식 2]
- [103] 결정성 분율(%) = $(F_T / F_m) \times 100$
- [104] 상기 식 2에서,
- [105] 상기 F_T 는 상기 열처리된 혼합 샘플의 전체 중량(M_T)에 대한 상기 열처리된 혼합 샘플 중 12.5 mm 메쉬(mesh) 체(sieve)에 통과한 샘플의 중량(S_s)의 비율($(S_s / M_T) \times 100, \%$)이고,
- [106] 상기 F_m 은 상기 열처리된 혼합 샘플의 전체 중량(M_T)에 대한 상기 열처리된 혼합 샘플 중 12.5 mm 메쉬(mesh) 체(sieve)에 남아있는 응집된 샘플의 중량(C_s)의 비율($(C_s / M_T) \times 100, \%$)이다.
- [107] 또한, 상기 열처리된 혼합 샘플 중 12.5 mm 메쉬(mesh) 체(sieve)에 남아있는 응집된 샘플은 열처리 후 PET 샘플과 융착된 폴리에스테르 연신 필름 샘플(응집된 샘플)로 규정할 수 있다.
- [108] 상기 열처리된 혼합 샘플 중 12.5 mm 메쉬(mesh) 체(sieve)에 통과한 샘플은 열처리 후 PET 샘플로부터 분리된 폴리에스테르 연신 필름 샘플로 규정한다.
- [109] 예를 들어, 상기 식 2로 표시되는 결정성 분율은 40 % 이상, 45 % 이상, 47 % 이상, 50 % 이상, 52 % 이상, 60 % 이상, 65 % 이상, 67 % 이상, 70 % 이상, 80 % 이상, 90 % 이상, 95 % 이상, 또는 100 %일 수 있다.
- [110] 상기 폴리에스테르 연신 필름 샘플은 상기 1차 열처리 및 상기 사전 열처리 후에 재단될 수 있다. 즉, 상기 폴리에스테르 연신 필름 샘플은 상기 사전 열처리 후 및 상기 2차 열처리 전에 재단될 수 있다.
- [111] 상기 식 2로 표시되는 결정성 분율은 재활용성 및 재활용 공정 효율성 정도를 평가하는 지표가 될 수 있다.
- [112] 구체적으로, 상기 결정성 분율이 상기 범위 이상을 만족하는 경우, 재활용성 및 재활용 공정 효율성이 우수할 수 있다.
- [113] 구체적으로, 이러한 일 실시예에 따른 폴리에스테르 연신 필름은 열수축성이 우수하면서 결정성이 높아, 플라스틱 용기의 포장, 또는 라벨링을 위한 열수축

필름으로서 유용하게 적용할 수 있다. 특히, 본 발명에 따른 폴리에스테르 연신 필름은 상기 1차 열처리 및 상기 2차 열처리(또는 상기 사전 열처리 후 2차 열처리) 과정을 거침으로써, 높은 결정성을 갖는 플라스틱 용기(예컨대, PET 병)와 유사, 또는 동등 수준의 결정성을 갖게 되어(구체적으로, PET 병의 성분인 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 성분과 유사, 또는 동등 수준의 결정성을 가짐), 사용이 완료된 폐 플라스틱 용기의 재활용 공정에서 플라스틱 용기와 융착이 일어나지 않기 때문에, 폐 플라스틱 용기에서 폴리에스테르 연신 필름을 분리(제거)하는 과정을 거치지 않고도 폐 플라스틱 용기의 재활용 공정을 수행할 수 있다. 따라서, 본 발명은 종래 대비 폐 플라스틱 용기의 재활용 공정 효율을 높일 수 있다.

[114] 한편, 본 발명에 따른 폴리에스테르 연신 필름에 포함되는 폴리에스테르 수지는 디올 성분과 디카르복실산 성분이 중합된 폴리에스테르 수지일 수 있다.

[115] 본 발명에 따르면, 상기 디올 성분은 통상적으로 공지된 디올 성분일 수 있다. 구체적으로 상기 디올 성분은 비스-2-하이드록시에틸테레프탈레이트, 아이소소바이드, 네오펜틸글리콜, 에틸렌글리콜, 사이클로헥산디메탄올, 1,2-프로판디올, 1,3-프로판디올, 2-메틸-1,3-프로판디올, 2-메틸렌-1,3-프로판디올, 2-에틸-1,3-프로판디올, 2-이소프로필-1,3-프로판디올, 2,2-디메틸-1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 2,3-부탄디올, 3-메틸-1,5-펜탄디올, 3-메틸-2,4-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 1,2-사이클로헥산디올, 1,4-사이클로헥산디올, 디에틸렌글리콜, 4-(하이드록시메틸)사이클로헥실메틸 4-(하이드록시메틸)사이클로헥산카르복실레이트(CHDM 유도체), 4-(4-(하이드록시메틸)사이클로헥실메톡시메틸)사이클로헥실메탄올(CHDM 유도체), 재생 사이클로헥산디메탄올, 재생 에틸렌글리콜, 재생 비스-2-하이드록시에틸테레프탈레이트 및 재생 디에틸렌글리콜로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다. 바람직하게는, 폴리에스테르 연신 필름의 결정성, 열수축성, 경제성 등을 고려할 때, 상기 디올 성분은 비스-2-하이드록시에틸테레프탈레이트, 아이소소바이드, 에틸렌글리콜, 사이클로헥산디메탄올, 네오펜틸글리콜, 디에틸렌글리콜, 4-(하이드록시메틸)사이클로헥실메틸 4-(하이드록시메틸)사이클로헥산카르복실레이트, 4-(4-(하이드록시메틸)사이클로헥실메톡시메틸)사이클로헥실메탄올 및 재생 비스-2-하이드록시에틸테레프탈레이트로 이루어진 군에서 선택된 2종 이상(구체적으로 3종 이상, 4종 이상, 또는 5종 이상)을 포함할 수 있다.

[116] 예컨대, 상기 디올 성분은 에틸렌글리콜과, 공단량체로서 비스-2-하이드록시에틸테레프탈레이트, 아이소소바이드, 사이클로헥산디메탄올, 네오펜틸글리콜, 디에틸렌글리콜, 4-(하이드록시메틸)사이클로헥실메틸 4-(하이드록시메틸)사이클로헥산카르복실레이트, 4-(4-(하이드록시메틸)사이클로헥실메톡시메틸)사이클로헥실메탄올 및 재생 비스-2-하이드록시에틸테레프탈레이트로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상(구체적으로 2종 이상, 3종 이상, 또는 4종 이상)을 포함할 수 있다.

- [117] 상기 디올 성분이 상기 에틸렌글리콜과, 상기 공단량체를 포함할 경우, 이들 성분의 사용량은 특별히 한정되지 않으나, 디올 성분 총 중량을 기준으로, 상기 에틸렌글리콜의 사용량은 10 내지 100 중량% 미만, 15 내지 90 중량%, 20 내지 85 중량%, 30 내지 85 중량%, 또는 50 내지 85 중량%일 수 있고, 상기 공단량체의 사용량은 0 초과 내지 90 중량%, 0 초과 내지 85 중량%, 1 내지 90 중량%, 1 내지 50 중량%, 2 내지 50 중량%, 10 내지 85 중량%, 15 내지 80 중량%, 15 내지 70 중량%, 또는 15 내지 50 중량%일 수 있다. 특히, 상기 공단량체로서 디에틸렌글리콜이 사용될 경우, 디에틸렌글리콜의 사용량은 디올 성분 총 중량을 기준으로, 0 내지 50 중량%, 1 내지 50 중량%, 2 내지 50 중량%, 3 내지 45 중량%, 4 내지 40 중량%, 또는 5 내지 35 중량%일 수 있다. 이에 따라 본 발명에 따른 폴리에스테르 수지는 상기 디에틸렌글리콜로부터 유도된 구조단위를 폴리에스테르 수지 총 중량을 기준으로, 0 내지 50 중량%, 1 내지 50 중량%, 2 내지 50 중량%, 3 내지 45 중량%, 4 내지 40 중량%, 또는 5 내지 35 중량%로 포함할 수 있다.
- [118] 본 발명에 따르면, 상기 디카르복실산 성분은 통상적으로 공지된 디카르복실산 성분일 수 있다. 구체적으로 상기 디카르복실산 성분은 이소프탈산, 테레프탈산, 디메틸 이소프탈레이트, 프탈산, 디메틸 프탈레이트, 프탈산 무수물, 2,6-나프탈렌 디카르복실산, 디메틸 2,6-나프탈렌 디카르복실레이트, 디페닐 디카르복실산, 1,4-사이클로헥산 디카르복실산, 1,3-사이클로헥산 디카르복실산, 디메틸 1,4-사이클로헥산 디카르복실레이트, 디메틸 1,3-사이클로헥산 디카르복실레이트, 세바식산, 숙신산, 이소데실숙신산, 말레산, 말레산 무수물, 푸마르산, 아디프산, 글루타릭산, 아젤라산, 재생 이소프탈산, 재생 테레프탈산, 재생 디메틸 이소프탈레이트 및 재생 디메틸 프탈레이트로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다. 바람직하게는, 폴리에스테르 연신 필름의 결정성 및 열수축성 등을 고려할 때, 상기 디카르복실산 성분은 이소프탈산, 테레프탈산, 디메틸 프탈레이트 및 디메틸 이소프탈레이트로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [119] 본 발명에 따르면, 상기 폴리에스테르 수지는 35 °C에서의 고유 점도(Intrinsic Viscosity, IV)가 0.5 내지 1.2 dl/g일 수 있고, 구체적으로는 0.52 내지 1.15 dl/g, 0.55 내지 1.13 dl/g, 0.58 내지 1.1 dl/g, 0.6 내지 0.9 dl/g, 0.62 내지 0.88 dl/g, 0.65 내지 0.85 dl/g, 0.68 내지 0.83 dl/g, 또는 0.7 내지 0.8 dl/g일 수 있다. 상기 고유 점도가 상기 범위 내임에 따라 폴리에스테르 수지의 가공성을 확보할 수 있다.
- [120]
- [121] 폴리에스테르 연신 필름의 제조방법
- [122] 일 실시예에 따라, 상술한 폴리에스테르 연신 필름의 제조방법을 제공한다.
- [123] 구체적으로 일 실시예에 따른 폴리에스테르 연신 필름의 제조방법은, 디올 성분 및 디카르복실산 성분을 중합하여 폴리에스테르 수지를 제조하는 단계(S-1); 상기 폴리에스테르 수지로부터 폴리에스테르 연신 시트를 제조하는 단계(S-2); 및 상기 연신 시트를 열고정하는 단계(S-3)를 포함하고, 1차 열처리 및 2차 열처

리 후, 시차 주사 열량분석법(DSC)으로 분석 시, 제1 용융 온도(T_{m1}) 및 제2 용융 온도(T_{m2})를 나타내며, 상기 제1 용융 온도(T_{m1})에서의 제1 용해열(H_1)에 대한 상기 제2 용융 온도(T_{m2})에서의 제2 용해열(H_2)의 비율(H_2/H_1)이 0.1 이상일 수 있다.

[124] 또한, 일 실시예에 따른 폴리에스테르 연신 필름의 제조방법은, 디올 성분 및 디카르복실산 성분을 중합하여 폴리에스테르 수지를 제조하는 단계(S-1); 상기 폴리에스테르 수지로부터 폴리에스테르 연신 시트를 제조하는 단계(S-2); 및 상기 연신 시트를 열고정하는 단계(S-3)를 포함하고, 상기 폴리에스테르 연신 필름을 70 °C에서 1차 열처리하고, 160 °C에서 사전 열처리한 후, 1 cm × 1 cm로 재단하여 얻은 폴리에스테르 연신 필름 샘플, 및 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 용기를 직경 12.5 mm 메쉬(mesh) 체(sieve)에 통과시켜 얻은 PET 샘플을 97:3 중량비로 혼합하고 195 °C에서 90분간 열처리한 후, 상기 열처리된 혼합 샘플을 상기 체에 통과시켜 상기 폴리에스테르 연신 필름의 결정성을 평가할 때, 상기 식 2로 표시되는 결정성 분율이 30 % 이상일 수 있다.

[125]

[126] 이에 대해 구체적으로 설명하면 다음과 같다.

[127]

[128] 단계(S-1): 폴리에스테르 수지 제조

[129] 상기 단계(S-1)은 디올 성분 및 디카르복실산 성분을 중합하여 폴리에스테르 수지(공중합체)를 제조하는 단계이다.

[130] 상기 중합을 위한 상기 디올 성분 및 상기 디카르복실산 성분 각각에 대한 설명은 상술한 바와 동일하므로 생략한다.

[131] 상기 디올 성분과 상기 디카르복실산 성분의 중합은 통상적으로 공지된 방법(예컨대, 액상 중합, 고상 중합 등)으로 이루어질 수 있으며, 중합 반응을 위해 배치식 반응기, 또는 연속식 반응기가 사용될 수 있다. 구체적으로 상기 중합 반응은 디올 성분과 디카르복실산 성분을 반응시켜 올리고머를 제조하는 에스테르화 반응(에스테르화 교환 반응) 및 상기 올리고머의 축중합(polycondensation) 반응을 포함할 수 있다.

[132] 상기 에스테르화 반응이 이루어지는 온도는 특별히 한정되지 않으나, 폴리에스테르 수지 및 폴리에스테르 연신 필름의 물성을 고려할 때, 230 내지 270 °C, 235 내지 268 °C, 240 내지 265 °C, 또는 240 내지 260 °C일 수 있다. 또한 상기 에스테르화 반응이 이루어지는 시간은 특별히 한정되지 않으나, 1 내지 24 시간, 2 내지 22 시간, 3 내지 20 시간, 또는 4 내지 18 시간일 수 있다. 또 상기 에스테르화 반응이 이루어지는 압력은 특별히 한정되지 않으나, 0 내지 5.0 kgf/cm², 0.1 내지 4.5 kgf/cm², 0.1 내지 4.0 kgf/cm², 또는 0.1 내지 3.0 kgf/cm²일 수 있다.

[133] 상기 축중합 반응이 이루어지는 온도는 특별히 한정되지 않으나, 폴리에스테르 수지 및 폴리에스테르 연신 필름의 물성을 고려할 때, 245 내지 290 °C, 250 내지 285 °C, 255 내지 280 °C, 또는 255 내지 270 °C일 수 있다. 또한 상기 축중합 반응

이 이루어지는 시간은 특별히 한정되지 않으나, 1 내지 24 시간, 2 내지 24 시간, 5 내지 22 시간, 또는 7 내지 20 시간일 수 있다.

- [134] 한편, 상기 중합 반응에는 촉매, 안정제, 정색제, 결정화제, 산화방지제 및 가지 화제로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 첨가제가 투입될 수 있다.
- [135] 상기 촉매는 특별히 한정되지 않으나, 구체적으로 나트륨, 마그네슘의 메틸레이트(methylate); Zn, Cd, Mn, Co, Ca, Ba 등의 초산염, 붕산염, 지방산염, 또는 탄산염; Mg, Pb, Mn, Ti, Zn, Sb, Ge 등의 산화물, 또는 수화물 등일 사용될 수 있다. 예컨대, 상기 촉매는 테트라에틸 티타네이트, 아세틸트리프로필 티타네이트, 테트라프로필 티타네이트, 테트라부틸 티타네이트, 2-에틸헥실 티타네이트, 옥틸렌 글리콜 티타네이트, 트리에탄올아민 티타네이트, 아세틸아세토네이트 티타네이트, 에틸아세토아세틱에스테르 티타네이트, 이소스테아릴 티타네이트, 이산화 티탄, 이산화게르마늄, 게르마늄 테트라클로라이드, 게르마늄 에틸렌글리콕시드, 게르마늄 아세테이트, 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [136] 상기 안정제는 특별히 한정되지 않으나, 인산, 트리메틸포스페이트, 트리에틸 포스페이트 등의 인계 화합물이 사용될 수 있다.
- [137] 상기 정색제는 특별히 한정되지 않으나, 코발트(Cobalt)계 화합물, 안트라퀴논(Anthraquinone)계 화합물, 페린온(Perinone)계 화합물, 아조(Azo)계 화합물, 메틴(Methine)계 화합물 등의 유기 화합물(예컨대, 코발트 아세테이트, 코발트 프로피오네이트, Clariant사의 Polysynthren Blue RLS 토너, Clariant사의 Solvaperm Red BB 토너)이 사용될 수 있다.
- [138] 상기 결정화제는 특별히 한정되지 않으나, 결정핵제, 자외선 흡수제, 폴리올레핀계 수지, 폴리아마이드계 수지 등이 사용될 수 있다.
- [139]
- [140] 상기 산화방지제는 특별히 한정되지 않으나, 힌더드 페놀계 화합물, 포스파이트계 화합물, 티오에테르계 화합물 등이 사용될 수 있다.
- [141] 상기 가지화제는 특별히 한정되지 않으나, 무수트리멜리틱산(trimellitic anhydride), 트리메틸올 프로판(trimethylol propane), 트리멜리틱산(trimellitic acid) 등이 사용될 수 있다.
- [142]
- [143] 단계(S-2): 폴리에스테르 연신 시트의 제조
- [144] 상기 단계(S-2)는 상기 단계(S-1)에서 얻어진 폴리에스테르 수지로부터 폴리에스테르 연신 시트를 제조하는 단계이다. 상기 연신 시트의 제조는 통상적으로 공지된 방법으로 이루어질 수 있으며, 구체적으로는 폴리에스테르 수지의 용융 및 캐스팅 공정, 1축 또는 2축 연신 공정, 및/또는 열고정 공정 등을 거쳐 연신 시트를 제조할 수 있다.
- [145] 상기 폴리에스테르 수지의 용융 및 캐스팅 공정은 압출기를 통해 이루어질 수 있으며, 이때, 용융 온도는 특별히 한정되지 않으나, 180 내지 310 °C, 200 내지 310 °C, 230 내지 310 °C, 240 내지 300 °C, 또는 250 내지 290 °C일 수 있다. 이러한

공정을 거침에 따라 미연신 시트를 얻을 수 있으며, 얻어진 미연신 시트는 연신 공정으로 넘어갈 수 있다. 상기 미연신 시트는 상기 연신 공정을 거치기 전에 소정의 온도(예컨대, 90 내지 120 °C)로 예열될 수 있다.

[146] 상기 1축 또는 2축 연신 공정은 상기 용융 및 캐스팅 공정을 통해 얻어진 미연신 시트를 종방향(MD), 횡방향(TD), 또는 이들 모두의 방향으로 연신하는 과정을 통해 이루어질 수 있다. 상기 종방향으로의 연신은 55 내지 180 °C, 또는 60 내지 170 °C에서 1 내지 5 배, 또는 1.1 내지 4.5 배의 연신비로 이루어질 수 있다. 또한 상기 횡방향으로의 연신은 55 내지 180 °C, 또는 60 내지 170 °C에서 1.5 내지 6 배, 또는 2.5 내지 5.5 배의 연신비로 이루어질 수 있다.

[147] 이러한 연신 공정을 거쳐 제조된 폴리에스테르 연신 필름은 80 °C에서 주수축 방향의 열수축률이 40 % 이상일 수 있고, 보다 구체적으로는 42 % 이상, 44 % 이상, 46 % 이상, 48 % 이상, 50 % 이상, 52 % 이상, 55 % 이상, 또는 60 % 이상일 수 있다. 예컨대, 상기 80 °C에서 주수축 방향의 열수축률은 40 내지 70 %, 41 내지 65 %, 42 내지 60 %, 43 내지 60 %, 44 내지 58 %, 또는 45 내지 56 %일 수 있다.

[148] 또한 상기 연신 공정을 거쳐 얻어진 제조된 폴리에스테르 연신 필름은 90 °C에서 주수축 방향의 열수축률이 50 % 이상일 수 있고, 구체적으로는 51 % 이상, 52 % 이상, 54 % 이상, 56 % 이상, 60 % 이상, 63 % 이상, 또는 65 % 이상일 수 있다. 예컨대, 상기 90 °C에서 주수축 방향의 열수축률은 50 내지 80 %, 51 내지 80 %, 52 내지 80 %, 53 내지 79 %, 54 내지 79 %, 또는 55 내지 78 %일 수 있다.

[149]

[150] 단계(S-3): 열고정

[151] 상기 단계(S-3)는 상기 단계(S-2)에서 얻어진 연신 시트를 열고정하는 단계이다. 상기 연신 시트를 열고정하는 온도는 특별히 한정되지 않으나, 상기 연신 공정 온도와 유사하거나 상기 연신 공정 온도보다 높을 수 있다. 구체적으로 상기 열고정 온도는 60 내지 200 °C, 65 내지 190 °C, 65 내지 180 °C, 또는 65 내지 170 °C일 수 있다. 상기 열고정 온도가 상기 범위 내임에 따라 결정성 및 기계적 강도가 높아진 폴리에스테르 연신 필름을 제조할 수 있다.

[152]

[153] 한편, 상기 폴리에스테르 연신 필름은 열처리 공정을 더 포함할 수 있다. 상기 열처리는 2회 이상 수행될 수 있다.

[154] 단계(S-4): 1차 열처리

[155] 상기 단계(S-4)는 상기 단계(S-3)에서 얻어진 폴리에스테르 연신 필름을 1차 열처리하는 단계이다.

[156] 상기 1차 열처리 온도는 특별히 한정되지 않으나, 60 내지 105 °C일 수 있고, 구체적으로는 62 내지 104 °C, 62 내지 103 °C, 65 내지 102 °C, 68 내지 100 °C, 70 내지 100 °C, 70 내지 98 °C, 70 내지 97 °C, 또는 70 내지 96 °C일 수 있다. 예컨대, 상기 1차 열처리는 상기 온도 범위를 갖는 온수에 상기 단계(S-3)에서 제조된 폴리에스테르 연신 필름을 1분 이내, 구체적으로 50초 이내, 40초 이내, 30초 이내, 20

초 이내, 구체적으로 5초 내지 60초, 5초 내지 50초, 5초 내지 40초, 5초 내지 30초, 5초 내지 20초, 또는 5초 내지 15초 동안 침지하는 과정으로 수행될 수 있다.

[157]

[158] 단계(S-5): 2차 열처리

[159] 상기 단계(S-5)는 상기 단계(S-4)에서 1차 열처리된 폴리에스테르 연신 필름을 2차 열처리하는 단계이다. 상기 2차 열처리 온도는 특별히 한정되지 않으나, 140 내지 220 °C일 수 있고, 구체적으로는 141 내지 219 °C, 142 내지 218 °C, 143 내지 217 °C, 144 내지 216 °C, 145 내지 215 °C, 145 내지 214 °C, 146 내지 213 °C, 또는 150 내지 210 °C일 수 있다. 예컨대, 상기 2차 열처리는 오븐에 상기 단계(S-4)에서 1차 열처리된 폴리에스테르 연신 필름을 투입하고 상기 온도 범위를 적용하여 4시간 이내, 구체적으로 200분 이하, 180분 이하, 150분 이하, 120분 이하, 100분 이하, 예컨대 10분 내지 200분, 10분 내지 180분, 20분 내지 150분, 30분 내지 120분, 40분 내지 120분, 60분 내지 120분, 70분 내지 100분 동안 보관하는 과정으로 수행될 수 있다.

[160] 또한, 일 실시예에 따르면, 상기 단계(S-5)는 상기 2차 열처리 전, 상기 단계(S-4)에서 1차 열처리된 폴리에스테르 연신 필름을 사전 열처리하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[161] 구체적으로, 상기 2차 열처리는 상기 1차 열처리된 폴리에스테르 연신 필름을 사전 열처리한 후 수행될 수 있다.

[162] 상기 사전 열처리는 상기 2차 열처리와 동일 또는 유사한 온도 범위에서 수행될 수 있다. 예컨대, 상기 사전 열처리 온도는 140 내지 220 °C일 수 있고, 구체적으로는 141 내지 219 °C, 142 내지 218 °C, 143 내지 217 °C, 144 내지 216 °C, 145 내지 215 °C, 145 내지 214 °C, 146 내지 213 °C, 또는 150 내지 210 °C에서 1분 내지 30분, 1분 내지 20분, 5분 내지 30분, 5분 내지 25분, 5분 내지 20분, 5분 내지 15분, 6분 내지 25분, 6분 내지 20분, 6분 내지 15분, 또는 6분 내지 13분 동안 수행될 수 있다.

[163] 예를 들어, 상기 단계(S-5)는 상기 단계(S-4)에서 1차 열처리된 폴리에스테르 연신 필름을 140 내지 220 °C에서 1분 내지 30분 동안 사전 열처리한 후, 상온으로 1분 내지 30분 동안 냉각한 다음, 상기 사전 열처리된 폴리에스테르 연신 필름을 다시 140 내지 220 °C에서 10분 내지 200분 동안 2차 열처리하는 단계를 포함할 수 있다.

[164] 또한, 상기 단계(S-5)는 상기 단계(S-4)에서 1차 열처리된 폴리에스테르 연신 필름을 150 내지 210 °C에서 1분 내지 30분 동안 사전 열처리한 후, 상온으로 1분 내지 30분 동안 냉각한 다음, 상기 사전 열처리된 폴리에스테르 연신 필름을 다시 150 내지 210 °C에서 10분 내지 180분 동안 2차 열처리하는 단계를 포함할 수 있다.

[165] 이와 같이 본 발명은 상기 연신 공정을 거쳐 얻어진 폴리에스테르 연신 필름을 열처리함에 따라 우수한 열수축률을 가지면서 결정성이 높게 제어될 수 있다.

- [166] 구체적으로, 상기 폴리에스테르 연신 필름은 1차 열처리를 통해 폴리에스테르 연신 필름을 수축할 수 있고, 2차 열처리를 통해 폴리에스테르 연신 필름의 결정성을 향상시킬 수 있다.
- [167] 또한, 상기 1차 열처리 후, 상기 2차 열처리 전에 사전 열처리를 수행하는 경우, 상기 1차 열처리에 의해 수축된 폴리에스테르 연신 필름을 결정화시키고, 상기 2차 열처리를 통해 폴리에스테르 연신 필름의 결정성을 최적의 범위로 극대화시킬 수 있어서, 재활용 공정 효율성을 더욱 향상시킬 수 있다.
- [168] 만일, 상기 폴리에스테르 연신 필름의 열처리를 1차(1회)만 진행할 경우, 필름의 결정성이 목적하는 수준으로 높아지지 않기 때문에 폴리에스테르 연신 필름의 열처리는 본 발명과 같이 1차 및 2차(2회), 또는 1차, 사전 열처리 및 2차를 포함하여 여러 번(2회 이상)에 걸쳐 이루어지는 것이 바람직하다.
- [169] 한편, 이러한 단계들을 거쳐 제조된 본 발명의 폴리에스테르 연신 필름은 1차 열처리 후 및 2차 열처리 후, 상술한 시차 주사 열량분석법(DSC)으로 분석 시 제1 용융 온도(T_{m1}) 및 제2 용융 온도(T_{m2})를 나타내며, 상기 제1 용융 온도(T_{m1})에서의 제1 용해열(H_1)에 대한 상기 제2 용융 온도(T_{m2})에서의 제2 용해열(H_2)의 비율(H_2/H_1)이 특정 범위를 만족함으로써, 결정성이 매우 높으면서 열수축성, 내열성 및 내구성이 우수할 수 있다.
- [170] 상기 1차 열처리, 2차 열처리의 열처리 온도 및 시간은 상술한 바와 같다.
- [171] 또한, 후술하는 사전 열처리의 온도 및 시간도 상술한 바와 같다.
- [172] 또 다른 실시예에 따라, 상기 1차 열처리 후, 상기 2차 열처리 전의 사전 열처리 후, 및 상기 2차 열처리 후, 상술한 시차 주사 열량분석법(DSC)으로 분석 시 상술한 제1 용융 온도(T_{m1}), 상기 제2-p 용융 온도(T_{m2-p}) 및 제2 용융 온도(T_{m2})를 나타내며, 상기 제1 용융 온도(T_{m1})에서의 제1 용해열(H_1)에 대한 상기 제2 용융 온도(T_{m2})에서의 제2 용해열(H_2)의 비율(H_2/H_1) 및/또는 상기 제2-p 용융 온도(T_{m2-p})에서의 제2-p 용해열(H_{2-p})에 대한 상기 제2 용융 온도(T_{m2})에서의 제2 용해열(H_2)의 비율(H_2/H_{2-p})이 특정 범위를 만족함으로써, 결정성이 극대화 될 수 있으며, 이러한 높은 결정성으로 인해 사용이 완료된 폐 플라스틱 용기의 재활용 공정 시 폴리에스테르 연신 필름을 분리하지 않아도 폐 플라스틱 용기의 재활용 공정(폴리에스테르 연신 필름이 결합된 상태로 폐 플라스틱 용기를 재활용 공정에 투입 가능)이 가능할 수 있다. 이에 따라 본 발명은 종래 대비 재활용 공정 효율을 높일 수 있다.
- [173]
- [174] **물품**
- [175] 본 발명은 폴리에스테르 연신 필름을 포함하는 물품을 제공한다.
- [176] 일 실시예에 따르면, 폴리에스테르 수지를 포함하는 폴리에스테르 연신 필름을 포함하고, 상기 폴리에스테르 연신 필름은 디올 성분 및 디카르복실산 성분이 중합된 폴리에스테르 수지를 포함하고, 1차 열처리 및 2차 열처리 후, 시차 주사 열

량분석법(DSC)으로 분석 시, 제1 용융 온도(T_{m1}) 및 제2 용융 온도(T_{m2})를 나타내며, 상기 제1 용융 온도(T_{m1})에서의 제1 용해열(H_1)에 대한 상기 제2 용융 온도(T_{m2})에서의 제2 용해열(H_2)의 비율(H_2/H_1)이 0.1 이상인 물품을 제공할 수 있다.

[177] 또한, 상기 물품은 상기 연신 필름을 상술한 1차 열처리 및 2차 열처리, 또는 1차 열처리, 사전 열처리, 및 2차 열처리 공정하는 단계를 거쳐 제조된 폴리에스테르 연신 필름(폴리에스테르 필름)을 포함할 수 있다.

[178] 또한, 상기 물품은 상기 폴리에스테르 수지를 압출, 사출 등의 성형 방법으로 성형하여 얻어질 수 있으며, 필름(또는 시트)이거나, 자동차, 전기, 전자 등의 분야에 사용되는 부품일 수 있다.

[179] 또한, 상기 물품은 플라스틱 등 각종 용기 등의 라벨(label)이나 캡실(cap seal), 또는 포장 용품을 포함할 수 있다.

[180]

[181] 이하 실시예를 통해 본 발명을 보다 상세하게 설명한다. 단 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐 본 발명의 범위가 이들로 한정되는 것은 아니다.

발명의 실시를 위한 형태

[182] [실시예 1]

[183] 1) 폴리에스테르 수지(공중합체) 제조

[184] 컬럼 및 물에 의해 냉각이 가능한 콘덴서가 연결되어 있는 10 L 용적의 반응기에 테레프탈산(TPA, 7693.0 g), 아이소소바이드(ISB, 96.7 g), 에틸렌글리콜(EG, 2601.3 g), 1,4-사이클로헥산디메탄올(CHDM, 1557.1 g), 디에틸렌글리콜(DEG, 1213.7 g), Ge 촉매(GeO_2 , 1.0 g), Ti 촉매 1.0 g), 인산(phosphoric acid, 1.5 g), 블루토너(0.01 g) 및 레드 토너(0.005 g)를 투입하였다. 다음, 반응기의 온도를 265 °C 까지 올린 후, 2 kgf/cm² 압력 하에 265 °C 온도에서 에스테르화 반응(ES)을 진행하여 투명한 반응물을 얻었다.

[185] 이어서 상기 반응물을 축중합 반응기로 이송시킨 후, 축중합 반응기의 압력을 상압보다 낮은 상태로 유지하면서 270 °C에서 축중합 반응(PA)을 진행하였다. 상기 축중합 반응기 내 반응물의 고유 점도(IV)가 0.77 dl/g에 도달하면, 반응물을 축중합 반응기 외부로 토출하여 스트랜드(strand)화 하였으며, 이를 냉각액으로 고화 후 평균 무게가 12~14 mg 정도가 되도록 입자화하는 과정을 거쳐 폴리에스테르 수지(공중합체) 칩을 제조하였다.

[186] 2) 폴리에스테르 연신 시트 제조

[187] 상기 폴리에스테르 수지 칩을 압출기에 투입하고 180 내지 310 °C의 온도에서 용융 압출 및 20 내지 70 °C의 온도에서 캐스팅하여 폴리에스테르 미연신 시트를 제조하였다. 이어서 상기 미연신 시트를 75 내지 90 °C로 가열하면서 5 배의 연신 비로 횡방향(TD)으로만 연신하여 폴리에스테르 연신 시트를 제조하였다.

[188] 3) 열고정

- [189] 상기 폴리에스테르 연신 시트를 60 내지 220 °C로 열고정하는 과정을 거쳐 두께가 50 μm 인 폴리에스테르 연신 필름을 제조하였다.
- [190] 이후, 상기 폴리에스테르 연신 필름의 수축을 위해 70 °C의 온수에 10초 동안 침지시켜 1차 열처리하였다. 다음, 상기 폴리에스테르 연신 필름의 결정성을 향상시키기 위해 상기 1차 열처리한 폴리에스테르 연신 필름을 160 °C의 오븐에서 10분 동안 보관하여 사전 열처리한 후, 이를 상온에서 30분 동안 냉각시킨 다음, 상기 사전 열처리된 폴리에스테르 연신 필름을 160 °C의 오븐에서 다시 90분 동안 보관하여 2차 열처리하였다.
- [191]
- [192] **[실시예 2]**
- [193] 1) 폴리에스테르 수지(공중합체) 제조
- [194] 컬럼 및 물에 의해 냉각이 가능한 콘덴서가 연결되어 있는 10 L 용적의 반응기에 테레프탈산(TPA, 7663.2 g), 에틸렌글리콜(EG, 3345.5 g), 1,4-사이클로헥산디메탄올(CHDM, 1255.7 g), 네오펜틸글리콜(NPG, 106.7 g), 디에틸렌글리콜(DEG, 978.7 g), 사이클로헥산디메탄올 유도체(CHDM 유도체, 247.4 g), Ti 촉매(1.0 g), 블루 토너(0.01 g) 및 레드 토너(0.01 g)를 투입하였다. 다음, 반응기의 온도를 255 °C까지 올린 후, 1 kgf/cm² 압력 하에 255 °C 온도에서 에스테르화 반응(ES)을 진행하여 투명한 반응물을 얻었다.
- [195] 이어서 상기 반응물을 축중합 반응기로 이송시킨 후, 축중합 반응기의 압력을 상압보다 낮은 상태로 유지하면서 285 °C에서 축중합 반응(PA)을 진행하였다. 상기 축중합 반응기 내 반응물의 고유 점도(IV)가 0.65 dl/g에 도달하면, 반응물을 축중합 반응기 외부로 토출하여 스트랜드(strand)화 하였으며, 이를 냉각액으로 고화 후 평균 무게가 12~14 mg 정도가 되도록 입자화하는 과정을 거쳐 폴리에스테르 수지(공중합체) 칩을 제조하였다.
- [196] 2) 폴리에스테르 연신 시트 제조
- [197] 상기 폴리에스테르 수지 칩을 압출기에 투입하고 180 내지 310 °C의 온도에서 용융 압출 및 20 내지 70 °C의 온도에서 캐스팅하여 폴리에스테르 미연신 시트를 제조하였다. 이어서 상기 미연신 시트를 75 내지 90 °C로 가열하면서 5 배의 연신 비로 횡방향(TD)으로만 연신하여 폴리에스테르 연신 시트를 제조하였다.
- [198] 3) 열고정
- [199] 상기 폴리에스테르 연신 시트를 60 내지 220 °C로 열고정하는 과정을 거쳐 두께가 50 μm 인 폴리에스테르 연신 필름을 제조하였다.
- [200] 이후, 상기 폴리에스테르 연신 필름의 수축을 위해 90 °C의 온수에 10초 동안 침지시켜 1차 열처리하였다. 다음, 상기 폴리에스테르 연신 필름의 결정성을 향상시키기 위해 상기 1차 열처리한 폴리에스테르 연신 필름을 175 °C의 오븐에서 10분 동안 보관하여 사전 열처리한 후, 이를 상온에서 30분 동안 냉각시킨 다음, 상기 사전 열처리된 폴리에스테르 연신 필름을 175 °C의 오븐에서 다시 90분 동안 보관하여 2차 열처리하였다.

[201]

[202] **[실시예 3]**

[203] 1) 폴리에스테르 수지(공중합체) 제조

[204] 컬럼 및 물에 의해 냉각이 가능한 콘덴서가 연결되어 있는 10 L 용적의 반응기에 재생 비스-2-하이드록시에틸테레프탈레이트(r-BHET, 1202.9 g), 테레프탈산(TPA, 7075.2 g), 에틸렌글리콜(EG, 3488.9 g), 1,4-사이클로헥산디메탄올(CHDM, 1363.9 g), 디에틸렌글리콜(DEG, 1063.0 g), Ti 촉매(1.0 g), 블루 토너(0.02 g) 및 레드 토너(0.01 g)를 투입하였다. 다음, 반응기의 온도를 255 °C까지 올린 후, 0.5 kgf/cm² 압력 하에 255 °C 온도에서 에스테르화 반응(ES)을 진행하여 투명한 반응물을 얻었다.

[205] 이어서 상기 반응물을 축중합 반응기로 이송시킨 후, 축중합 반응기의 압력을 상압보다 낮은 상태로 유지하면서 285 °C에서 축중합 반응(PA)을 진행하였다. 상기 축중합 반응기 내 반응물의 고유 점도(IV)가 0.70 dl/g에 도달하면, 반응물을 축중합 반응기 외부로 토출하여 스트랜드(strand)화 하였으며, 이를 냉각액으로 고화 후 평균 무게가 12~14 mg 정도가 되도록 입자화하는 과정을 거쳐 폴리에스테르 수지(공중합체) 칩을 제조하였다.

[206] 2) 폴리에스테르 연신 시트 제조

[207] 상기 폴리에스테르 수지 칩을 압출기에 투입하고 180 내지 310 °C의 온도에서 용융 압출 및 20 내지 70 °C의 온도에서 캐스팅하여 폴리에스테르 미연신 시트를 제조하였다. 이어서 상기 미연신 시트를 75 내지 90 °C로 가열하면서 5 배의 연신 비로 횡방향(TD)으로만 연신하여 폴리에스테르 연신 시트를 제조하였다.

[208] 3) 열고정

[209] 상기 폴리에스테르 연신 시트를 60 내지 220 °C로 열고정하는 과정을 거쳐 두께가 50 μm인 폴리에스테르 연신 필름을 제조하였다.

[210] 이후, 상기 폴리에스테르 연신 필름의 수축을 위해 95 °C의 온수에 10초 동안 침지시켜 1차 열처리하였다. 다음, 상기 폴리에스테르 연신 필름의 결정성을 향상시키기 위해 상기 1차 열처리한 폴리에스테르 연신 필름을 155 °C의 오븐에서 10분 동안 보관하여 사전 열처리한 후, 이를 상온에서 30분 동안 냉각시킨 다음, 상기 사전 열처리된 폴리에스테르 연신 필름을 155 °C의 오븐에서 다시 90분 동안 보관하여 2차 열처리하였다.

[211]

[212] **[실시예 4]**

[213] 1) 폴리에스테르 수지(공중합체) 제조

[214] 컬럼 및 물에 의해 냉각이 가능한 콘덴서가 연결되어 있는 10 L 용적의 반응기에 테레프탈산(TPA, 7918.3 g), 에틸렌글리콜(EG, 4080.5 g), 1,4-사이클로헥산디메탄올(CHDM, 1068.5 g), 디에틸렌글리콜(DEG, 832.8 g), Ge 촉매(GeO₂, 1.0 g), 블루 토너(0.05 g) 및 레드 토너(0.02 g)를 투입하였다. 다음, 반응기의 온도를 260

°C까지 올린 후, 1 kgf/cm² 압력 하에 260 °C 온도에서 에스테르화 반응(ES)을 진행하여 투명한 반응물을 얻었다.

[215] 이어서 상기 반응물을 축중합 반응기로 이송시킨 후, 축중합 반응기의 압력을 상압보다 낮은 상태로 유지하면서 275 °C에서 축중합 반응(PA)을 진행하였다. 상기 축중합 반응기 내 반응물의 고유 점도(IV)가 0.78에 도달하면, 반응물을 축중합 반응기 외부로 토출하여 스트랜드(strand)화 하였으며, 이를 냉각액으로 고화 후 평균 무게가 12~14 mg 정도가 되도록 입자화하는 과정을 거쳐 폴리에스테르 수지(공중합체) 칩을 제조하였다.

[216] 2) 폴리에스테르 연신 시트 제조

[217] 상기 폴리에스테르 수지 칩을 압출기에 투입하고 180 내지 310 °C의 온도에서 용융 압출 및 20 내지 70 °C의 온도에서 캐스팅하여 폴리에스테르 미연신 시트를 제조하였다. 이어서 상기 미연신 시트를 75 내지 90 °C로 가열하면서 5 배의 연신 비로 횡방향(TD)으로만 연신하여 폴리에스테르 연신 시트를 제조하였다.

[218] 3) 열고정

[219] 상기 폴리에스테르 연신 시트를 60 내지 220 °C로 열고정하는 과정을 거쳐 두께가 50 μ m인 폴리에스테르 연신 필름을 제조하였다.

[220] 이후, 상기 폴리에스테르 연신 필름의 수축을 위해 95 °C의 온수에 10초 동안 침지시켜 1차 열처리하였다. 다음, 상기 폴리에스테르 연신 필름의 결정성을 향상시키기 위해 상기 1차 열처리한 폴리에스테르 연신 필름을 165 °C의 오븐에서 10분 동안 보관하여 사전 열처리한 후, 이를 상온에서 30분 동안 냉각시킨 다음, 상기 사전 열처리된 폴리에스테르 연신 필름을 165 °C의 오븐에서 다시 90분 동안 보관하여 2차 열처리하였다.

[221]

[222] **[실시예 5]**

[223] 1) 폴리에스테르 수지(공중합체) 제조

[224] 컬럼 및 물에 의해 냉각이 가능한 콘덴서가 연결되어 있는 10 L 용적의 반응기에 테레프탈산(TPA, 7878.5 g), 아이소소바이드(ISB, 494.9 g), 에틸렌글리콜(EG, 4076.7 g), 1,4-사이클로헥산디메탄올(CHDM, 1139.1 g), 디에틸렌글리콜(DEG, 887.8 g), Mn 촉매(Mn(II) acetate tetrahydrate, 1.5 g), Sb 촉매(Sb₂O₃, 1.8 g) 및 코발트 아세테이트(cobalt acetate, 0.8 g)를 투입하였다. 다음, 반응기의 온도를 240 °C까지 올린 후, 0.1 kgf/cm² 압력 하에 240 °C 온도에서 에스테르화 반응(ES)을 진행하여 투명한 반응물을 얻었다.

[225] 이어서 상기 반응물을 축중합 반응기로 이송시킨 후, 축중합 반응기의 압력을 상압보다 낮은 상태로 유지하면서 255 °C에서 축중합 반응(PA)을 진행하였다. 상기 축중합 반응기 내 반응물의 고유 점도(IV)가 0.85에 도달하면, 반응물을 축중합 반응기 외부로 토출하여 스트랜드(strand)화 하였으며, 이를 냉각액으로 고화 후 평균 무게가 12~14 mg 정도가 되도록 입자화하는 과정을 거쳐 폴리에스테르 수지(공중합체) 칩을 제조하였다.

[226] 2) 폴리에스테르 연신 시트 제조

[227] 상기 폴리에스테르 수지 칩을 압출기에 투입하고 180 내지 310 °C의 온도에서 용융 압출 및 20 내지 70 °C의 온도에서 캐스팅하여 폴리에스테르 미연신 시트를 제조하였다. 이어서 상기 미연신 시트를 75 내지 90 °C로 가열하면서 5 배의 연신 비로 횡방향(TD)으로만 연신하여 폴리에스테르 연신 시트를 제조하였다.

[228] 3) 열고정

[229] 상기 폴리에스테르 연신 시트를 60 내지 220 °C로 열고정하는 과정을 거쳐 두께가 50 μm 인 폴리에스테르 연신 필름을 제조하였다.

[230] 이후, 상기 폴리에스테르 연신 필름의 수축을 위해 95 °C의 온수에 10초 동안 침지시켜 1차 열처리하였다. 다음, 상기 폴리에스테르 연신 필름의 결정성을 향상시키기 위해 상기 1차 열처리한 폴리에스테르 연신 필름을 175 °C의 오븐에서 10분 동안 보관하여 사전 열처리한 후, 이를 상온에서 30분 동안 냉각시킨 다음, 상기 사전 열처리된 폴리에스테르 연신 필름을 175 °C의 오븐에서 다시 90분 동안 보관하여 2차 열처리하였다.

[231]

[232] [실시예 6]

[233] 1) 폴리에스테르 수지(공중합체) 제조

[234] 컬럼 및 물에 의해 냉각이 가능한 콘덴서가 연결되어 있는 10 L 용적의 반응기에 테레프탈산(TPA, 8279.3 g), 에틸렌글리콜(EG, 4432.3 g), 네오펜틸글리콜(NPG, 864.5 g), Ge 촉매(GeO_2 , 1.0 g), 코발트 아세테이트(cobalt acetate, 0.4 g), 블루 토너(0.03 g) 및 레드 토너(0.01 g)를 투입하였다. 다음, 반응기의 온도를 250 °C까지 올린 후, 1 kgf/cm^2 압력 하에 250 °C 온도에서 에스테르화 반응(ES)을 진행하여 투명한 반응물을 얻었다.

[235] 이어서 상기 반응물을 축중합 반응기로 이송시킨 후, 축중합 반응기의 압력을 상압보다 낮은 상태로 유지하면서 285 °C에서 축중합 반응(PA)을 진행하였다. 상기 축중합 반응기 내 반응물의 고유 점도(IV)가 0.70 dl/g에 도달하면, 반응물을 축중합 반응기 외부로 토출하여 스트랜드(strand)화 하였으며, 이를 냉각액으로 고화 후 평균 무게가 12~14 mg 정도가 되도록 입자화하는 과정을 거쳐 폴리에스테르 수지(공중합체) 칩을 제조하였다.

[236] 2) 폴리에스테르 연신 필름 제조

[237] 상기 폴리에스테르 수지 칩을 압출기에 투입하고 180 내지 310 °C의 온도에서 용융 압출 및 20 내지 70 °C의 온도에서 캐스팅하여 폴리에스테르 미연신 시트를 제조하였다. 이어서 상기 미연신 시트를 75 내지 90 °C로 가열하면서 5 배의 연신 비로 횡방향(TD)으로만 연신하여 폴리에스테르 연신 시트를 제조하였다.

[238] 3) 열고정

[239] 상기 폴리에스테르 연신 시트를 60 내지 220 °C로 열고정하는 과정을 거쳐 두께가 50 μm 인 폴리에스테르 연신 필름을 제조하였다.

[240] 이후, 상기 폴리에스테르 연신 필름의 수축을 위해 95 °C의 온수에 10초 동안 침지시켜 1차 열처리하였다. 다음, 상기 폴리에스테르 연신 필름의 결정성을 향상시키기 위해 상기 1차 열처리한 폴리에스테르 연신 필름을 160 °C의 오븐에서 10분 동안 보관하여 사전 열처리한 후, 이를 상온에서 30분 동안 냉각시킨 다음, 상기 사전 열처리된 폴리에스테르 연신 필름을 160 °C의 오븐에서 다시 90분 동안 보관하여 2차 열처리하였다.

[241]

[242] **[실시예 7]**

[243] 1) 폴리에스테르 수지(공중합체) 제조

[244] 컬럼 및 물에 의해 냉각이 가능한 콘덴서가 연결되어 있는 10 L 용적의 반응기에 재생 비스-2-하이드록시에틸테레프탈레이트(r-BHET, 2288.5 g), 테레프탈산(TPA, 5982.5 g), 에틸렌글리콜(EG, 739.3 g), 1,4-사이클로헥산디메탄올(CHDM, 1441.6 g), 네오펜틸글리콜(NPG, 1301.4 g), 디에틸렌글리콜(DEG, 1123.6 g), Ge 촉매(GeO₂, 1.0 g), 블루 토너(0.03 g) 및 레드 토너(0.01 g)를 투입하였다. 다음, 반응기의 온도를 265 °C까지 올린 후, 2 kgf/cm² 압력 하에 265 °C 온도에서 에스테르화 반응(ES)을 진행하여 투명한 반응물을 얻었다.

[245] 이어서 상기 반응물을 축중합 반응기로 이송시킨 후, 축중합 반응기의 압력을 상압보다 낮은 상태로 유지하면서 270 °C에서 축중합 반응(PA)을 진행하였다. 상기 축중합 반응기 내 반응물의 고유 점도(IV)가 0.78 dl/g에 도달하면, 반응물을 축중합 반응기 외부로 토출하여 스트랜드(strand)화 하였으며, 이를 냉각액으로 고화 후 평균 무게가 12~14 mg 정도가 되도록 입자화하는 과정을 거쳐 폴리에스테르 수지(공중합체) 칩을 제조하였다.

[246] 2) 폴리에스테르 연신 시트 제조

[247] 상기 폴리에스테르 수지 칩을 압출기에 투입하고 180 내지 310 °C의 온도에서 용융 압출 및 20 내지 70 °C의 온도에서 캐스팅하여 폴리에스테르 미연신 시트를 제조하였다. 이어서 상기 미연신 시트를 75 내지 90 °C로 가열하면서 5 배의 연신 비로 횡방향(TD)으로만 연신하여 폴리에스테르 연신 시트를 제조하였다.

[248] 3) 열고정

[249] 상기 폴리에스테르 연신 시트를 60 내지 220 °C로 열고정하는 과정을 거쳐 두께가 50 μm인 폴리에스테르 연신 필름을 제조하였다.

[250] 이후, 상기 폴리에스테르 연신 필름의 수축을 위해 100 °C의 온수에 10초 동안 침지시켜 1차 열처리하였다. 다음, 상기 폴리에스테르 연신 필름의 결정성을 향상시키기 위해 상기 1차 열처리한 폴리에스테르 연신 필름을 210 °C의 오븐에서 10분 동안 보관하여 사전 열처리한 후, 이를 상온에서 30분 동안 냉각시킨 다음, 상기 사전 열처리된 폴리에스테르 연신 필름을 210 °C의 오븐에서 다시 90분 동안 보관하여 2차 열처리하였다.

[251]

[252] **[실시예 8]**

[253] 1) 폴리에스테르 수지(공중합체) 제조

[254] 컬럼 및 물에 의해 냉각이 가능한 콘덴서가 연결되어 있는 10 L 용적의 반응기에 재생 비스-2-하이드록시에틸테레프탈레이트(r-BHET, 2509.9 g), 테레프탈산(TPA, 6561.3 g), 에틸렌글리콜(EG, 3281.5 g), 1,4-사이클로헥산디메탄올(CHDM, 790.5 g), 디에틸렌글리콜(DEG, 616.1 g), Ti 촉매(1.0 g), 블루 토너(0.01 g) 및 레드 토너(0.01 g)를 투입하였다. 다음, 반응기의 온도를 263 °C까지 올린 후, 1 kgf/cm² 압력 하에 263 °C 온도에서 에스테르화 반응(ES)을 진행하여 투명한 반응물을 얻었다.

[255] 이어서 상기 반응물을 축중합 반응기로 이송시킨 후, 축중합 반응기의 압력을 상압보다 낮은 상태로 유지하면서 275 °C에서 축중합 반응(PA)을 진행하였다. 상기 축중합 반응기 내 반응물의 고유 점도(IV)가 0.70 dl/g에 도달하면, 반응물을 축중합 반응기 외부로 토출하여 스트랜드(strand)화 하였으며, 이를 냉각액으로 고화 후 평균 무게가 12~14 mg 정도가 되도록 입자화하는 과정을 거쳐 폴리에스테르 수지(공중합체) 칩을 제조하였다.

[256] 2) 폴리에스테르 연신 시트 제조

[257] 상기 폴리에스테르 수지 칩을 압출기에 투입하고 180 내지 310 °C의 온도에서 용융 압출 및 20 내지 70 °C의 온도에서 캐스팅하여 폴리에스테르 미연신 시트를 제조하였다. 이어서 상기 미연신 시트를 75 내지 90 °C로 가열하면서 5 배의 연신 비로 횡방향(TD)으로만 연신하여 폴리에스테르 연신 시트를 제조하였다.

[258] 3) 열고정

[259] 상기 폴리에스테르 연신 시트를 60 내지 220 °C로 열고정하는 과정을 거쳐 두께가 50 μm인 폴리에스테르 연신 필름을 제조하였다.

[260] 이후, 상기 폴리에스테르 연신 필름의 수축을 위해 80 °C의 온수에 10초 동안 침지시켜 1차 열처리하였다. 다음, 상기 폴리에스테르 연신 필름의 결정성을 향상시키기 위해 상기 1차 열처리한 폴리에스테르 연신 필름을 170 °C의 오븐에서 10분 동안 보관하여 사전 열처리한 후, 이를 상온에서 30분 동안 냉각시킨 다음, 상기 사전 열처리된 폴리에스테르 연신 필름을 170 °C의 오븐에서 다시 90분 동안 보관하여 2차 열처리하였다.

[261]

[262] [비교예 1]

[263] 1) 폴리에스테르 수지(공중합체) 제조

[264] 컬럼 및 물에 의해 냉각이 가능한 콘덴서가 연결되어 있는 10 L 용적의 반응기에 재생 비스-2-하이드록시에틸테레프탈레이트(r-BHET, 2256.8 g), 테레프탈산(TPA, 5899.6 g), 에틸렌글리콜(EG, 824.5 g), 1,4-사이클로헥산디메탄올(CHDM, 2487.8 g), 디에틸렌글리콜(DEG, 1939.0 g), Ge 촉매(GeO₂, 1.0 g), 블루 토너(0.01 g) 및 레드 토너(0.01 g)를 투입하였다. 다음, 반응기의 온도를 273 °C까지 올린 후, 0.5 kgf/cm² 압력 하에 273 °C 온도에서 에스테르화 반응(ES)을 진행하여 투명한 반응물을 얻었다.

- [265] 이어서 상기 반응물을 축중합 반응기로 이송시킨 후, 축중합 반응기의 압력을 상압보다 낮은 상태로 유지하면서 285 °C에서 축중합 반응(PA)을 진행하였다. 상기 축중합 반응기 내 반응물의 고유 점도(IV)가 0.80 dl/g에 도달하면, 반응물을 축중합 반응기 외부로 토출하여 스트랜드(strand)화 하였으며, 이를 냉각액으로 고화 후 평균 무게가 12~14 mg 정도가 되도록 입자화하는 과정을 거쳐 폴리에스테르 수지(공중합체) 칩을 제조하였다.
- [266] 2) 폴리에스테르 연신 시트 제조
- [267] 상기 폴리에스테르 수지 칩을 압출기에 투입하고 180 내지 310 °C의 온도에서 용융 압출 및 20 내지 70 °C의 온도에서 캐스팅하여 폴리에스테르 미연신 시트를 제조하였다. 이어서 상기 미연신 시트를 75 내지 90 °C로 가열하면서 5 배의 연신 비로 횡방향(TD)으로만 연신하여 폴리에스테르 연신 시트를 제조하였다.
- [268] 3) 열고정
- [269] 상기 폴리에스테르 연신 시트를 60 내지 220 °C로 열고정하는 과정을 거쳐 두께가 50 μm 인 폴리에스테르 연신 필름을 제조하였다.
- [270] 이후, 상기 폴리에스테르 연신 필름을 110 °C의 온수에 10초 동안 침지시켜 1차 열처리하였다. 그 다음, 상기 1차 열처리한 폴리에스테르 연신 필름을 225 °C의 오븐에서 30분 동안 보관하여 2차 열처리하였다.
- [271]
- [272] **[시험예 1]**
- [273] 실시예 1 내지 8 및 비교예 1에서 1차 열처리 후, 사전 열처리 후, 및 2차 열처리 후 폴리에스테르 연신 필름 각각을 시차 주사 열량분석법(Differential Scanning Calorimetry, DSC)으로 분석하여 용융 온도(T_m)가 나타나는지를 확인하였으며, 그 결과를 하기 표 1 및 도 1(실시예 6)에 나타내었다. 상기 폴리에스테르 연신 필름의 DSC 분석은 다음과 같이 이루어졌다.
- [274] DSC 분석장치: Mettler Toledo社의 DSC 1 모델 적용하였다.
- [275] 시료 준비: 1차 및 2차, 또는 1차, 사전 열처리 및 2차 열처리된 폴리에스테르 연신 필름 약 6~10 mg을 취하고 알루미늄 펜에 채웠다.
- [276] 스캔 조건: 상온에서 280 °C까지 10 °C/min의 속도로 가열하고, 280 °C에서 3분 동안 어닐링(annealing)하여 DSC 곡선을 얻었다.
- [277] 용융 온도 확인: 얻어진 DSC 곡선에서의 승온 과정 중 흡열 피크(peak)를 나타내는 온도를 용융 온도로 규정하였다.
- [278] 도 1에서 알 수 있는 바와 같이, 실시예 6의 폴리에스테르 연신 필름의 1차 열처리 후, 사전 열처리 후, 및 2차 열처리 후에서 각각 다른 분석 결과가 나타났다.
- [279] 구체적으로, 실시예 6의 폴리에스테르 연신 필름은 1차 열처리 후, 사전 열처리 후 및 2차 열처리 후의 용해열의 합이 증가하는 것을 알 수 있고, 특히 2차 열처리 후 열처리 전 대비 상승된 다수의 용융 온도를 나타내었다. 이로 인해, 사전 열처리로 인해 결정화가 시작되어 2차 열처리 후 결정성이 더욱 향상될 수 있음을 알 수 있다.

[298] 또한, 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 용기를 분쇄기에서 분쇄하여 직경 12.5 mm 메쉬(mesh) 체(sieve)에 통과시켜 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET)가 분쇄된 상기 크기의 PET 샘플(플레이크)을 준비하였다.

- [299] 상기 폴리에스테르 연신 필름 샘플(플레이크) 및 PET 샘플(플레이크)을 혼합한 후, 상기 혼합 샘플을 195 °C에서 90분간 열처리하였다.
- [300] 이후, 상기 열처리된 혼합 샘플(혼합 플레이크)을 직경 12.5 mm 메쉬(mesh) 체(sieve)에 통과시켜 상기 체 위에 남아 있는 응집된 샘플을 얻었다. 이를 열처리 후 PET 샘플과 융착된 폴리에스테르 연신 필름 샘플로 규정하였다.
- [301] 또한, 상기 열처리된 혼합 샘플(혼합 플레이크)을 직경 12.5 mm 메쉬(mesh) 체(sieve)에 통과시켜 상기 체에 통과된 샘플을 얻었다. 이를 열처리 후 PET 샘플로부터 분리된 폴리에스테르 연신 필름 샘플로 규정하였다.
- [302] 상기 각 샘플들의 무게를 각각 측정하였고, 이를 이용하여 하기 식 2로 표시되는 결정성 분율(%)을 산출하였다.
- [303] [식 2]
- [304] $\text{결정성 분율}(\%) = (F_T / F_m) \times 100$
- [305] 상기 식 2에서,
- [306] 상기 F_T 는 상기 열처리된 혼합 샘플의 전체 중량(M_T)에 대한 상기 열처리된 혼합 샘플 중 12.5 mm 메쉬(mesh) 체(sieve)에 통과한 샘플의 중량(S_s)의 비율($(S_s/M_T) \times 100, \%$)이고,
- [307] 상기 F_m 은 상기 열처리된 혼합 샘플의 전체 중량(M_T)에 대한 상기 열처리된 혼합 샘플 중 12.5 mm 메쉬(mesh) 체(sieve)에 남아있는 응집된 샘플의 중량(C_s)의 비율($(C_s/M_T) \times 100, \%$)이다.
- [308]
- [309] [표1]

구분		실시예								비교예
		1	2	3	4	5	6	7	8	1
용해열 (H)	1차 열처리 후(H_1) (J/g)	4.80	2.50	7.98	10.20	8.70	27.70	18.80	42	4.7
	사전 열처리 후(H_{2-p})(J/g)	4.72	5.65	9.50	9.20	10.40	32.15	23.32	41.5	0
	2차 열처리 후 (H_2) (J/g)	1.65	8.53	13.78	18.22	24.96	29.80	7.11	50	0
용해열 비율	H_2/H_1	0.34	3.41	1.73	1.79	2.87	1.08	0.38	1.19	0.00
	H_2/H_{2-p}	0.35	1.51	1.45	1.98	2.40	0.93	0.31	1.20	0.00
열수 축률	80 °C(%)	52	48	55	45	44	46	45	25	65
	90 °C(%)	67	59	68	57	55	55	55	35	70
재활 용성 평가	$F_m(\%)$	26.1	16.8	17.5	31.3	12.6	9.7	7.0	5.5	45
	$F_T(\%)$	13.6	11.8	11.7	14.8	12.0	9.7	7.0	5.5	12
	결정성 분율(%) $(F_T/F_m) \times 100$	52	70	67	47	95	100	100	100	27

- [310] 상기 표 1을 참조하면, 본 발명과 같이 2개 이상의 용융 온도(T_{m1} , T_{m2-p} , T_{m2})를 가지면서 상기 제1 용융 온도(T_{m1})에서의 제1 용해열(H_1)에 대한 상기 제2 용융 온도(T_{m2})에서의 제2 용해열(H_2)의 비율(H_2/H_1), 및 상기 제2-p 용융 온도(T_{m2-p})에서의 제2-p 용해열(H_{2-p})에 대한 상기 제2 용융 온도(T_{m2})에서의 제2 용해열(H_2)의 비율(H_2/H_{2-p})이 특정 범위를 만족하는 실시예 1 내지 8의 폴리에스테르 연신 필름은 온도별 열수축률이 높으면서 결정성 분율이 향상되어 재활용성이 확보된 것을 확인할 수 있다.
- [311] 반면, 1개의 용융 온도를 갖는 비교예 1의 폴리에스테르 연신 필름은 결정성 분율이 27 %로 현저히 떨어짐을 확인하였다.
- [312] 한편, 공단량체(예컨대, 디에틸렌글리콜)의 사용량이 낮은 실시예 8의 폴리에스테르 연신 필름은 열수축률이 다소 떨어지는 것을 확인할 수 있다.
- [313] 따라서, 본 발명에 따른 폴리에스테르 연신 필름은 플라스틱 용기의 포장 및/또는 라벨로 적용되는 열수축 필름으로서 유용하게 사용될 수 있다.
- [314] 나아가, 본 발명에 따른 폴리에스테르 연신 필름은 높은 결정성으로 인해 사용이 완료된 폐 플라스틱 용기의 재활용 공정 시 폴리에스테르 연신 필름을 분리하지 않아도 폐 플라스틱 용기의 재활용 공정(폴리에스테르 연신 필름이 결합된 상태로 폐 플라스틱 용기를 재활용 공정에 투입 가능)이 가능하여, 종래 대비 재활용 공정 효율을 높일 수 있음을 확인하였다.

청구범위

- [청구항 1] 디올 성분 및 디카르복실산 성분이 중합된 폴리에스테르 수지를 포함하고,
1차 열처리 및 2차 열처리 후, 시차 주사 열량분석법(DSC)으로 분석 시, 제1 용융 온도(T_{m1}) 및 제2 용융 온도(T_{m2})를 나타내며,
상기 제1 용융 온도(T_{m1})에서의 제1 융해열(H_1)에 대한 상기 제2 용융 온도(T_{m2})에서의 제2 융해열(H_2)의 비율(H_2/H_1)이 0.1 이상인, 폴리에스테르 연신 필름.
- [청구항 2] 제 1 항에 있어서,
상기 폴리에스테르 연신 필름을 상기 1차 열처리 후, 상기 2차 열처리 전에 사전 열처리 한 후, 시차 주사 열량분석법(DSC)으로 분석 시 제2-p 용융 온도(T_{m2-p})를 나타내며,
상기 제2-p 용융 온도(T_{m2-p})에서의 제2-p 융해열(H_{2-p})에 대한 상기 제2 용융 온도(T_{m2})에서의 제2 융해열(H_2)의 비율(H_2/H_{2-p})이 0.1 이상인, 폴리에스테르 연신 필름.
- [청구항 3] 제 1 항에 있어서,
상기 1차 열처리 후 1개 이상의 제1 용융 온도(T_{m1})를 나타내며, 전체 융해열의 총 합(H_{IT})이 1.0 J/g 이상인, 폴리에스테르 연신 필름.
- [청구항 4] 제 1 항에 있어서,
상기 2차 열처리 후 1개 이상의 제2 용융 온도(T_{m2})를 나타내며, 전체 융해열의 총 합(H_{2T})이 1.0 J/g 이상인, 폴리에스테르 연신 필름.
- [청구항 5] 제 1 항에 있어서,
상기 2차 열처리 후 전체 융해열의 총 합(H_{2T})에 대한 상기 1차 열처리 후 전체 융해열의 총 합(H_{IT})의 비율(H_{IT}/H_{2T})이 0.1 이상인, 폴리에스테르 연신 필름.
- [청구항 6] 제 1 항에 있어서,
상기 2차 열처리 후, 상기 제2 용융 온도(T_{m2})가 150 °C 내지 230 °C이며, 결정성을 갖는, 폴리에스테르 연신 필름.
- [청구항 7] 디올 성분 및 디카르복실산 성분이 중합된 폴리에스테르 수지를 포함하는 폴리에스테르 연신 필름으로서,
상기 폴리에스테르 연신 필름을 70 °C에서 1차 열처리하고, 160 °C에서 사전 열처리한 후, 1 cm × 1 cm로 재단하여 얻은 폴리에스테르 연신 필름 샘플, 및 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 용기를 직경 12.5 mm 메쉬(mesh) 체(sieve)에 통과시켜 얻은 PET 샘플을 97:3 중량비로 혼합하고 195 °C에서 90분간 열처리한 후, 상기 열처리된 혼합 샘플을 상기 체에 통과시켜 상기 폴리에스테르 연신 필름의 결정성을 평가할 때, 하기 식 2로 표시되는 결정성 분율이 30 % 이상인, 폴리에스테르 연신 필름:

[식 2]

$$\text{결정성 분율}(\%) = (F_T / F_m) \times 100$$

상기 식 2에서,

상기 F_T 는 상기 열처리된 혼합 샘플의 전체 중량(M_T)에 대한 상기 열처리된 혼합 샘플 중 12.5 mm 메쉬(mesh) 체(sieve)에 통과한 샘플의 중량(S_s)의 비율($(S_s/M_T) \times 100, \%$)이고,

상기 F_m 은 상기 열처리된 혼합 샘플의 전체 중량(M_T)에 대한 상기 열처리된 혼합 샘플 중 12.5 mm 메쉬(mesh) 체(sieve)에 남아있는 응집된 샘플의 중량(C_s)의 비율($(C_s/M_T) \times 100, \%$)이다.

[청구항 8]

제 1 항 또는 제 7 항에 있어서,

하기 식 1-1로 표시되는 열수축률이 40 % 이상인, 폴리에스테르 연신 필름:

$$[\text{식 1-1}] \quad \text{열수축률}(TS_{80}, \%) = \frac{L_{25} - L_{80}}{L_{25}} \times 100$$

상기 식 1-1에서,

L_{25} 는 25 °C에서 상기 폴리에스테르 연신 필름 샘플의 초기 횡방향(TD) 길이이고,

L_{80} 는 80 °C의 온수 중에 10초간 침지시킨 후 상기 폴리에스테르 연신 필름 샘플의 횡방향(TD) 길이이다.

[청구항 9]

제 1 항 또는 제 7 항에 있어서,

상기 디올 성분이 비스-2-하이드록시에틸테레프탈레이트, 아이소소바이드, 네오펜틸글리콜, 에틸렌글리콜, 사이클로헥산디메탄올, 1,2-프로판디올, 1,3-프로판디올, 2-메틸-1,3-프로판디올, 2-메틸렌-1,3-프로판디올, 2-에틸-1,3-프로판디올, 2-이소프로필-1,3-프로판디올, 2,2-디메틸-1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 2,3-부탄디올, 3-메틸-1,5-펜탄디올, 3-메틸-2,4-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 1,2-사이클로헥산디올, 1,4-사이클로헥산디올, 디에틸렌글리콜, 4-(하이드록시메틸)사이클로헥실메틸 4-(하이드록시메틸)사이클로헥산카르복실레이트, 4-(4-(하이드록시메틸)사이클로헥실메톡시메틸)사이클로헥실메탄올, 재생 사이클로헥산디메탄올, 재생 에틸렌글리콜, 재생 비스-2-하이드록시에틸테레프탈레이트 및 재생 디에틸렌글리콜로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는, 폴리에스테르 연신 필름.

[청구항 10]

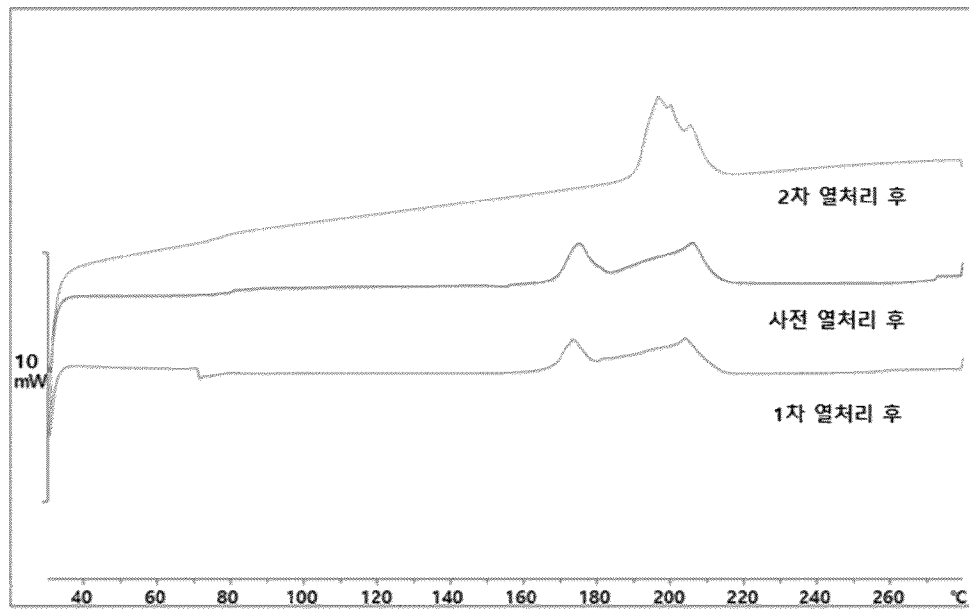
제 1 항 또는 제 7 항에 있어서,

상기 디카르복실산 성분이 이소프탈산, 테레프탈산, 디메틸 이소프탈레이트, 프탈산, 디메틸 프탈레이트, 프탈산 무수물, 2,6-나프탈렌 디카르복실산, 디메틸 2,6-나프탈렌 디카르복실레이트, 디페닐 디카르복실산, 1,4-사이클로헥산 디카르복실산, 1,3-사이클로헥산 디카르복실산, 디메틸

1,4-사이클로헥산 디카르복실레이트, 디메틸 1,3-사이클로헥산 디카르복실레이트, 세바식산, 숙신산, 이소테실숙신산, 말레산, 말레산 무수물, 푸마르산, 아디프산, 글루타릭산 아젤라산, 재생 이소프탈산, 재생 테레프탈산, 재생 디메틸 이소프탈레이트 및 재생 디메틸 프탈레이트로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는, 폴리에스테르 연신 필름.

- [청구항 11] 제 1 항 또는 제 7 항에 있어서,
상기 폴리에스테르 수지의 고유 점도(IV)가 0.5 내지 1.2 dl/g인, 폴리에스테르 연신 필름.
- [청구항 12] 디올 성분 및 디카르복실산 성분을 중합하여 폴리에스테르 수지를 제조하는 단계;
상기 폴리에스테르 수지로부터 폴리에스테르 연신 시트를 제조하는 단계; 및
상기 연신 시트를 열고정하는 단계를 포함하고,
1차 열처리 및 2차 열처리 후, 시차 주사 열량분석법(DSC)으로 분석 시, 제 1 용융 온도(T_{m1}) 및 제2 용융 온도(T_{m2})를 나타내며,
상기 제1 용융 온도(T_{m1})에서의 제1 용해열(H_1)에 대한 상기 제2 용융 온도(T_{m2})에서의 제2 용해열(H_2)의 비율(H_2/H_1)이 0.1 이상인, 폴리에스테르 연신 필름의 제조방법.
- [청구항 13] 제 12 항에 있어서,
상기 1차 열처리가 60 내지 105 °C에서 1분 이내에 수행되는, 폴리에스테르 연신 필름의 제조방법.
- [청구항 14] 제 12 항에 있어서,
상기 2차 열처리가 140 내지 220 °C에서 4시간 이내에 수행되는, 폴리에스테르 연신 필름의 제조방법.
- [청구항 15] 제 12 항에 있어서,
상기 2차 열처리는 상기 1차 열처리된 폴리에스테르 연신 필름을 140 내지 220 °C에서 1분 내지 30분 동안 사전 열처리한 후 수행되는, 폴리에스테르 연신 필름의 제조방법.

[도 1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2024/007248

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C08J 5/18(2006.01); B29C 55/02(2006.01) According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08J 5/18(2006.01); B29C 48/00(2019.01); B29C 48/08(2019.01); C08J 5/04(2006.01); C08J 5/24(2006.01); C09J 133/04(2006.01); C09J 7/02(2006.01); D01D 5/253(2006.01); D01F 6/62(2006.01) Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean utility models and applications for utility models: IPC as above Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKOMPASS (KIPO internal) & keywords: 폴리에스테르(polyester), 열처리(heat treatment), 용융온도(melting temperature)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2021-0052313 A (SKC CO., LTD. et al.) 10 May 2021 (2021-05-10) See claims 1-9; and paragraph [0001].	1-15
A	KR 10-2012-0082153 A (TORAY ADVANCED MATERIALS KOREA INC.) 23 July 2012 (2012-07-23) See claims 1-6.	1-15
A	KR 10-2011-0109533 A (WOONGJIN CHEMICAL CO., LTD.) 06 October 2011 (2011-10-06) See claims 1-16.	1-15
A	KR 10-2021-0008511 A (SABIC GLOBAL TECHNOLOGIES B.V.) 22 January 2021 (2021-01-22) See claims 1-15.	1-15
A	US 2015-0175756 A1 (TOYOBO CO., LTD.) 25 June 2015 (2015-06-25) See claims 1-4.	1-15
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: “A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance “D” document cited by the applicant in the international application “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed “T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention “X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone “Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art “&” document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 04 September 2024		Date of mailing of the international search report 04 September 2024
Name and mailing address of the ISA/KR Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsaro, Seo-gu, Daejeon 35208 Facsimile No. +82-42-481-8578		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2024/007248

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
KR	10-2021-0052313	A	10 May 2021	AU	2020-372604	A1	27 May 2021
				AU	2020-375502	A1	10 June 2021
				BR	112021008460	A2	17 August 2021
				BR	112021008460	B1	25 January 2022
				BR	112021010601	A2	24 May 2022
				BR	21008460	A2	17 August 2021
				CA	3119761	A1	06 May 2021
				CA	3119761	C	26 September 2023
				CN	113068403	A	02 July 2021
				CN	113068403	B	19 September 2023
				CN	113166528	A	23 July 2021
				EP	3854839	A1	28 July 2021
				EP	3854839	A4	16 March 2022
				EP	3868813	A1	25 August 2021
				EP	3868813	A4	16 February 2022
				JP	2022-510105	A	26 January 2022
				JP	2022-510146	A	26 January 2022
				KR	10-2021-0052211	A	10 May 2021
				KR	10-2021-0052212	A	10 May 2021
				KR	10-2258534	B1	31 May 2021
				KR	10-2258535	B1	31 May 2021
				KR	10-2263118	B1	10 June 2021
				MX	2021004813	A	30 November 2021
				MX	2021006215	A	21 January 2022
				MX	2021013903	A	05 May 2022
				MY	196227	A	24 March 2023
				US	11396577	B2	26 July 2022
				US	12037449	B2	16 July 2024
				US	2022-0002477	A1	06 January 2022
				US	2022-0098377	A1	31 March 2022
KR	10-2012-0082153	A	23 July 2012	KR	10-1242418	B1	11 March 2013
KR	10-2011-0109533	A	06 October 2011	KR	10-1124559	B1	16 March 2012
KR	10-2021-0008511	A	22 January 2021	CN	112135866	A	25 December 2020
				EP	3790925	A1	17 March 2021
				EP	3790925	B1	03 January 2024
				JP	2021-523275	A	02 September 2021
				JP	7514188	B2	10 July 2024
				US	2021-0054155	A1	25 February 2021
				WO	2019-217680	A1	14 November 2019
US	2015-0175756	A1	25 June 2015	CN	104508021	A	08 April 2015
				CN	104508021	B	09 June 2017
				EP	2862892	A1	22 April 2015
				EP	2862892	A4	06 April 2016
				EP	2862892	B1	09 September 2020
				JP	2016-021120	A1	21 July 2016
				JP	6303500	B2	04 April 2018
				KR	10-2015-0040856	A	15 April 2015
				KR	10-2058768	B1	23 December 2019
				MY	173061	A	23 December 2019
				TW	201410757	A	16 March 2014

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2024/007248

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
		TW I599599 B	21 September 2017
		US 9296867 B2	29 March 2016
		WO 2014-021120 A1	06 February 2014

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C08J 5/18(2006.01)i; B29C 55/02(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C08J 5/18(2006.01); B29C 48/00(2019.01); B29C 48/08(2019.01); C08J 5/04(2006.01); C08J 5/24(2006.01);
C09J 133/04(2006.01); C09J 7/02(2006.01); D01D 5/253(2006.01); D01F 6/62(2006.01)

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 폴리에스테르(polyester), 열처리(heat treatment), 용융온도(melting temperature)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	KR 10-2021-0052313 A (에스케이씨 주식회사 등) 2021.05.10 청구항 1-9; 단락 [0001]	1-15
A	KR 10-2012-0082153 A (도레이첨단소재 주식회사) 2012.07.23 청구항 1-6	1-15
A	KR 10-2011-0109533 A (웅진케미칼 주식회사) 2011.10.06 청구항 1-16	1-15
A	KR 10-2021-0008511 A (사빅 글로벌 테크놀로지스 비.브이.) 2021.01.22 청구항 1-15	1-15
A	US 2015-0175756 A1 (TOYOBO CO., LTD.) 2015.06.25 청구항 1-4	1-15



추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.



대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“D” 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일

2024년09월04일(04.09.2024)

국제조사보고서 발송일

2024년09월04일(04.09.2024)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동,
정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

허주형

전화번호 +82-42-481-5373

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2021-0052313 A	2021/05/10	AU 2020-372604 A1	2021/05/27
		AU 2020-375502 A1	2021/06/10
		BR 112021008460 A2	2021/08/17
		BR 112021008460 B1	2022/01/25
		BR 112021010601 A2	2022/05/24
		BR 21008460 A2	2021/08/17
		CA 3119761 A1	2021/05/06
		CA 3119761 C	2023/09/26
		CN 113068403 A	2021/07/02
		CN 113068403 B	2023/09/19
		CN 113166528 A	2021/07/23
		EP 3854839 A1	2021/07/28
		EP 3854839 A4	2022/03/16
		EP 3868813 A1	2021/08/25
		EP 3868813 A4	2022/02/16
		JP 2022-510105 A	2022/01/26
		JP 2022-510146 A	2022/01/26
		KR 10-2021-0052211 A	2021/05/10
		KR 10-2021-0052212 A	2021/05/10
		KR 10-2258534 B1	2021/05/31
		KR 10-2258535 B1	2021/05/31
		KR 10-2263118 B1	2021/06/10
		MX 2021004813 A	2021/11/30
		MX 2021006215 A	2022/01/21
		MX 2021013903 A	2022/05/05
		MY 196227 A	2023/03/24
		US 11396577 B2	2022/07/26
		US 12037449 B2	2024/07/16
		US 2022-0002477 A1	2022/01/06
		US 2022-0098377 A1	2022/03/31
		KR 10-2012-0082153 A	2012/07/23
KR 10-2011-0109533 A	2011/10/06	KR 10-1124559 B1	2012/03/16
KR 10-2021-0008511 A	2021/01/22	CN 112135866 A	2020/12/25
		EP 3790925 A1	2021/03/17
		EP 3790925 B1	2024/01/03
		JP 2021-523275 A	2021/09/02
		JP 7514188 B2	2024/07/10
		US 2021-0054155 A1	2021/02/25
		WO 2019-217680 A1	2019/11/14
US 2015-0175756 A1	2015/06/25	CN 104508021 A	2015/04/08
		CN 104508021 B	2017/06/09
		EP 2862892 A1	2015/04/22
		EP 2862892 A4	2016/04/06
		EP 2862892 B1	2020/09/09
		JP 2016-021120 A1	2016/07/21
		JP 6303500 B2	2018/04/04
		KR 10-2015-0040856 A	2015/04/15
		KR 10-2058768 B1	2019/12/23
		MY 173061 A	2019/12/23

국제출원번호

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
		TW 201410757 A	2014/03/16
		TW I599599 B	2017/09/21
		US 9296867 B2	2016/03/29
		WO 2014-021120 A1	2014/02/06
