

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁵
C08K 7/14
C08L 67/02

(45) 공고일자 1993년 10월 13일
(11) 공고번호 93-009898

(21) 출원번호	특 1985-0002906	(65) 공개번호	특 1985-0008178
(22) 출원일자	1985년 04월 30일	(43) 공개일자	1985년 12월 13일
(30) 우선권주장	8411095 1984년 05월 01일 영국 (GB)		
(71) 출원인	디에고 두제		
	이탈리아공화국 베르가모 241001 비아 오스 마노		

(72) 발명자 디에고 두제
이탈리아공화국 베르가모 241001 비아 오스 마노
(74) 대리인 차윤근, 차순영

심사관 : 김영우 (책자공보 제3436호)

(54) 유리섬유-보강 병등급(bottle grade) 폴리에스테르 수지

요약

내용 없음.

명세서

[발명의 명칭]

유리섬유-보강 병등급(bottle grade) 폴리에스테르 수지

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 병등급 폴리에스테르수지, 특히 유리섬유-보강 병등급 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET)수지 및 이들 수지로 제조한 용기에 관한 것이다.

플라스틱 제품을 성형하는데 있어서 수많은 종류의 고분자량 폴리에스테르 수지, 특히 PET 수지들이 광범위하게 사용되고 있다는 것은 공지의 사실로서, 이 종류의 수지 및 그의 제법이 미합중국 특허 제4,123,415호에 기술되어 있다.

전술한 수지들을 사용함으로써 시이트, 판재, 및 기타 부품들의 수많은 성형품을 제조할 수가 있으며, 사출 또는 압축성형, 압출 취입성형, 또는 인장-취입성형에 의해 병 및 용기를 제조할 수 있다. 사출 또는 압축성형에 있어서는 수지를 금형의 공동내로 사출 또는 압축시키고, 수지를 결정형으로 응고시킨 후 금형으로부터 병 또는 용기를 취출시킨다.

사출 인장-취입에 있어서의 사용하는 수지는 적합한 특징으로 지녀야 하는 바, 이와같은 종류의 수지는 당 분야에서 병등급(bottle grade)이라는 용어로 알려지고 있다. 인장-취입 성형에 있어서의 제 1 단계는 예비 성형품의 제조이다. 그후 예비성형품을 약 90 내지 100℃로 예열시킨 다음 최종 용기의 모양을 가진 금형내로 기계적으로 인장 및 취입시킴으로써 최종 제품의 용기로 변형시키는 것이다. 인장-취입성형 조작에 의해 얻어지는 용기들에 있어서의 수지의 중합체 사슬은 용기의 종축 및 원주를 따라 90℃에서 서로 2개의 방향으로 배향되기 때문에 2축 연신 또는 쌍배향이라 불려진다.

중합체 사슬의 쌍배향에 의해 용기의 강도 및 기계적 특성이 크게 개선될 뿐만아니라, 용기의 가스 투과성도 크게 감소되기 때문에 2축 연신된 PET용기들은 수많은 시판용 제품, 특히 식품 및 음료의 포장에 사용된다.

또한 인장-취입에 의해 얻어지는 용기에 있어서의 수지는 무정형으로 용기의 투명성이 아주 양호한 이점은 있으나, 이와같이 2축 연신된 PET병들은 고온 물질들을 충전시키거나, 또는 맥주 또는 오렌지주스의 경우에서와 같이 가압 생성물을 충전 밀봉시킨다음 멸균을 위한 열처리시에 그들의 형이 수축되거나 일그러지는 경향이 있다.

가압물질의 멸균시 온도의 증가현상이 일어나서 용기의 내부 압력이 증가되게 되며 용기의 벽강도가 감소되게 되는 바, 이같은 두가지의 악효과가 겹침으로 인하여 용기가 일그러지거나 심한 경우에는 용기의 파손이 초래된다.

폴리에스테르 수지들을 유리섬유 또는 석영섬유와 같은 보강섬유들과 균질 혼합시킴으로써 폴리에스테르 수지들의 강도 및 열 안정성을 개선시킬 수가 있다는 사실은 공지되어 있으며, 이를 테면 유리섬유를 20 내지 60중량% 함유하는 PET-유리섬유 조성물이 미합중국 특허 제3,814,725호에 기재되어 있다.

그러나, 전술한 PET-유리섬유 조성물들의 강도가 증가되게되면 미합중국 특허 제4,105,391호에 기재

되어 있는 바와 같이 기계상에 있어서 PET 예비성형품들이 보통 약 90 내지 100℃로 가열된 다음 파리손(parison)상에 축방향으로 기계적 압력을 미치게 하는 인장-취입공의 작용을 받아서 가압공기가 주입되게 되어 병 금형의 형으로 파리손을 인장 및 취입시키기 때문에 기계상에서의 인장 및 취입에 있어서 방해가 받게 된다.

전술한 조성물중의 유리섬유 함량을 저하시키면 상기 기계상에서의 조성물의 인장 및 취입이 가능한 정도까지 조성물의 강도를 감소시킬 수가 있으나, 수지중의 섬유의 %함량이 낮으면 낮을수록 상기 조성물이 기계적 특성은 그 만큼 악화되게 된다.

이 같은 사실은 표준직경이 0.0013 내지 0.0014cm(0.00051 내지 0.00055인치)인 유리섬유를 20% 미만의 함량으로 각종의 열가소성 폴리에스테르 조성물중에 사용하면 열변형 온도가 크게 감소된다고 기재되어 있는 미합중국 특허 제4,123,415호의 컬럼 1, 45 내지 46행의 공지 사실로 부터 입증되는 것이다. 이같은 열변형 온도의 감소현상은 열가소성 폴리에스테르를 보다 고온에서의 노출을 수반하는 용도에 사용할 경우에 있어서는 바람직하지 못한 것이다. 이 사실은 또한 전술한 직경을 갖는 섬유로 보강시킨 전술한 보강 수지들에 있어서 인장-취입방법에 의해 약 100℃의 온도에서 용기를 제조할 수 있는 그러한 낮은 양으로 유리섬유 함량의 감소가 가능하다는 것을 의미한다. 그러나 이같은 용기들은 고온-충전 또는 충전에 앞서 가열 열균이 요구되는 용도에 대해서, 특히 상기에서 설명한 바와같이 저온살균등을 행해야만 되는 물질들을 충전시켜야 하는 경우에는 적합치가 못하다는 것이 자명하다. 실제로 있어서 온도 및 내부 압력의 증가가 겹쳐지는 악효과의 조건하에서는 전술한 용기들은 틀림없이 일그러지거나 심지어는 파손된다.

이같은 사실은 폴리에스테르수지-유리섬유 조성물의 기계적 특성 및 열안정성을 상당히 개선시키기 위해서는 유리섬유를 적어도 10%는 사용해야 된다고 하는 입수가 가능한 모든 상업적 데이터의 기재 사실로부터 입증된다.

보강된 열가소성 수지들의 열변형 특성의 보유력을 개선시키기 위해서는 직경이 0.0013cm(0.00051인치)미만인 유리섬유들을 열에 의한 유리섬유들의 변형을 개선시키기에 적어도 충분한 양(총 중량의 1 내지 약 60중량%)만큼으로 전술한 수지들을 보강시켜야 된다고 미합중국 특허 제4,123,415호에 기재되어 있다. 환언하면 상기 특허는 열변형 온도가 종래의 공지된 보강수지들에 비하여 훨씬 더 적은 정도로 감소된 유리섬유-보강 수지들을 청구하고 있다. 실제로 있어서 미합중국 특허 제4,123,415호의 명세서의 일부를 구성하는 실시예들의 기재사항으로부터 알 수 있는 바와같이 전술한 인용특허에 기재되어 있는 보강수지들은 충전 기술에 의해 얻을 수 있는 열변형온도 보다도 훨씬 높은 열변형 온도를 갖는다.

미합중국 특허 제4,123,415호에는 유리섬유의 평균 직경을 0.00013cm(0.000051인치)이하로 유지하며 유리섬유를 7중량%와 같은 낮은 농도로 사용하면 개선된 PET 특성들이 얻어진다는 데이터가 보고되어 있다.

이 인용특허에는 전술한 직경을 갖는 유리섬유를 1%와 같이 낮은 함량으로 사용하여 전술한 특성들을 개선시킬 수 있으나, 인용특허의 실시예 1 내지 4의 실제의 시험 데이터의 외삽법에 의해 그와같은 낮은 농도의 유리섬유에 의해서 얻어질 수 있는 어떠한 이점에 대해서는 제안되어 있지 않다.

상기 인용특허의 목적은 열변형 저항성을 개선한 보강 수지들을 제조하는데에 있으므로 유리섬유들을 실 또는 로우프를 결속하거나 매트로 직조하는 데 유리하게 사용할 수 있다는 사실은 자명한 것이며, 실제로 상기 미합중국 특허 제4,123,415호의 컬럼 4의 12 내지 16행에는 "유리 필라멘트의 길이와 유리 필라멘트를 섬유로 결속하고 다음에 섬유를 실, 로우프 또는 로우빙으로 결속하거나 또는 매트로 직조하는 등의 여부에 대하여 상기 인용특허의 발명에 있어서는 그다지 중요하지 않다"고 명시되어 있다.

미합중국 특허 제4,123,415호에 따른 보강수지들은, 수지 예비성형품에 대해 비교적 낮은 온도에서 인장 및 취입을 행해야만 하고, 또 폴리에스테르 수지 용기에 있어서의 외관 및 시장성의 손상원인이 되는 결정화를 방지해야만 되는 인장-취입성형에는 적합치가 못하다는 것도 또한 자명하다. 하기에 서술하는 바와같이 미합중국 특허 제4,123,415호와는 달리 본 발명에 있어서는 유리섬유들의 길이/직경(L/D)의 비율은 폴리에스테르 수지(PET)-유리섬유 조성물의 사출 인장-취입에 있어서의 중요한 고려 사항이며, 또한 유리섬유들의 직경 및 조성물중 유리섬유들의 함량도 중요한 요인이라는 사실에 주목해야 한다.

이제, 본 발명자는 인장-취입에 의한 용기, 병등의 제조에 적당한 보강 수지들이 적어도 1종의 병등급 고분자량 폴리에스테르 수지와, 유리섬유들의 함량이 약 0.3 내지 5중량%이고, 유리섬유들의 직경이 약 5 내지 약 20마이크론이며, 유리섬유들이 그 길이/직경(L/D)의 비율(이하, 종횡비(從橫比)라 한다)이 약 50 내지 약 1000범위가 되도록 하는 길이로 절단된 유리섬유등으로 구성되는 전술한 수지용 보강재와의 혼합물로 구성된다는 획기적인 사실을 발견하였다.

전술한 종횡비를 갖는 유리섬유들은 인장-취입성형에 있어서의 파열 저항성을 갖는다. 유리섬유들의 과도한 파열은 본 발명에 따른 PET-유리섬유 혼합물의 개선된 특성들을 감소시키는 원인이 되기 때문에 유리섬유들의 과도한 파열을 방지해야만 된다.

유리 섬유의 L/D의 비율은 약 400이 바람직하고, 유리 섬유의 농도는 폴리에스테르수지-유리섬유 혼합물의 총 중량에 대하여 약 2중량%인 것이 바람직하다. 유리 섬유의 밀도는 약 2.2 내지 약 2.6g/cm³이고, 폴리에스테르 수지로서는 PET 수지가 바람직하다.

본 발명에서 사용되는 유리섬유들은 수지와 균일하게 혼합되며, 유리 섬유의 표면에 폴리비닐 아세테이트와 같은 접착제를 유리섬유 총 중량에 대하여 약 1%의 함량으로 함께 제공하는 것이 바람직하다. 이 접착제는 유리 섬유상에 접착 표면을 제공하여 유리 섬유들이 PET 중합체 사출에 대해 미끄러지고 유리 섬유에 의해 제공되는 강도를 감소시키는 경향을 방지해 준다.

본 발명에 따른 PET-유리섬유 혼합물로 제조한 인장-취입된 병들에 대해 고온을 받게하거나 또는 가

압액체들을 충전시키고 고온을 받게할 경우에도 크게 개선된 기계적 강도, 열안정성 및 치수 안정성이 나타난다.

이와같은 사실은 본 발명에서와 같이 낮은 함량의 유리섬유의 사용량에 의해서는 전술한 특성들의 상당한 개선이 전연 예기되지 못했기 때문에 획기적인 일인 것이다.

하기에 실시예들을 열거하여 본 발명을 보다 상세하게 설명하겠으며, 본 발명은 이들 실시예들로 한정되는 것은 아니다.

[실시예 1]

평균직경이 약 11 마이크로이고 L/D의 비율이 약 400인 E형 유리섬유를 1.84중량%로 함유하는 PET-유리섬유 혼합물을 제조하였다. PET 수지로서는 영국의 Imperial Chemical Industries사에서 상품명 "Melinar"로서 시판하고 있는 0.72dl/g의 고유점도를 갖는 병등급 수지를 사용하였다.

상기 혼합물을 사용하여 인장-취입에 의해 500ml용량의 나사목을 갖는 병을 제조하였다(무게, 약 34.6g), 유리섬유를 함유시키지 않은 동일 혼합물을 사용하여 인장-취입에 의해 상기와 동일한 크기와 무게를 갖는 병들을 제작하였다. 유리섬유를 함유시킨 병들과 함유시키지 않은 병들을 물로 충전시키고, 주위온도 및 압력하에서 물의 용적당 CO₂ 가스 3.4 용적을 주입 가압시킨 다음, 병의 나사목상을 마개 나사로 밀봉하였다. 다음에 이들 병을 65℃의 수욕중에 15분 동안 함침시킨 다음 꺼내어 총 길이(높이), 몸체 직경, 및 병의 밀봉에 사용한 마개 하부의 목직경의 치수에 있어서의 변화들을 비교 측정하고, 그 결과들을 하기의 표 1에 기재하였다(치수 단위, mm).

[표 1]

MAP제제	용점 (°C)	용해열 (J/g)	분해 용해열의 잔류%
순수한 결정성 MAP	205-206	88.003	100%
미분화된 순수 MAP (3시간 분해)	205.3	82.798	94.1%
MAP/가교결합된 PVP 1:3 시스템 (분해법) 실시예 1	195.9	33.1	37.7%
MAP/나트륨 카복시메틸셀룰로즈 -가교결합된 1:5 시스템 (분해법) 실시예 4	204.4	44.6	50.6%
MAP/가교결합된 PVP 1:5 시스템 (가열법) 실시예 5	-	~0	~0%
MAP/가교결합된 PVP 1:5 시스템 (용매팽윤법) 실시예 7	195.2	85.4	97.1%

[실시예 2]

실시예 1에 있어서 PET-유리섬유 혼합물의 유리섬유 함량을 1.95중량%로 하고, 이 혼합물을 사용하여 인장-취입에 의해 제조되는 병의 용량을 1.51로 한 것을 제외하고는 동일한 조작을 반복하였다. 각 병의 무게는 51g로 하였다. 각 병들에 대하여 물을 충전시키고, 주위 온도 및 압력하에서 물의 용적당 CO₂ 가스 3.6용적을 주입 가압시킨 다음, 66℃의 수욕중에 25분동안 함침시켰다. 내용물을 충전시키지 않은 초기의 병의 상태, 내용물을 충전시킨 후의 병의 상태, 및 수욕중에 함침시킨 후의 병의 상태에 있어서의 직경과 총길이의 치수 변화들을 비교 측정하고, 그 결과들을 하기 표 2에 기재하였다(치수 단위, mm).

[표 2]

MAP 제제	시 간			
	5분	15분	1시간	6시간
순수한 결정성 MAP	<0.04	0.32	0.68	1.00
MAP/가교결합된 PVP 1:3시스템(분해법) 실시예 1	2.26	3.08	2.90	5.28
MAP/가교결합된 PVP 1:5시스템(가열법) 실시예 5	3.83	6.10	4.76	3.28
MAP/가교결합된 PVP 1:5시스템(용매팽윤법) 실시예 7	1.00	1.61	1.69	2.04

상기 표 1 및 표 2에 결과들로 부터 PET 병들에 유리섬유를 비교적 소량으로 혼입시킬 때 병증대의

극적인 감소가 있음을 알 수가 있다.

[실시에 3]

유리섬유-함유 혼합물의 유리섬유 함량이 2%인 것을 제외하고는 실시예 1에서와 같은 PET 혼합물을 제조하였다. 실시예 1의 혼합물로 제조한 인장-취입병들은 250ml의 용량과, "삼페인" 저부로 불려지는 오목형 저부를 갖는다. 각 병의 무게는 25g으로 하였다.

병들을 실온에서 정부부하력(頂部負荷力)을 받게하였다. PET만을 함유시킨 병은 정부부하력 47.5kg 하에서 파손되었으나, 유리섬유를 2%함유시킨 병은 유리섬유가 비교적 소량으로 첨가되기 때문에 강도가 극적으로 증가되어 정부부하력 65.5kg에서 파손되었다. 이들 2개의 병들에 대하여 가압 공기를 모두 충전시킨 결과, 압력 10kg/cm²에서 PET병은 평소리를 내며 저부가 터졌으며, 유리섬유-함유병은 저부가 파열되었다.

중합체 덩어리 내부에 유리필라멘트망이 존재하면 기타 중요한 이점들이 얻어질 수 있다. 예비성형품이 2축 연신된 병으로 인장-취입될 때의 유리 구조는 인장된 대역이 모두 팬도그래프식으로 확대된다. 그러나 병목, 병입구 및 병저부 대역에 있어서는 2축 연신이 비교적 거의 일어나지 않는다. 이와같이 2축 연신이 부족하게 되면 그 결과로서 전술한 대역내에서의 특성들이 보통 불량하게 된다. 그러나 이에 상응해서 전술한 대역들에 있어서는 벽두께와 유리섬유 농도가 보다 커지기 때문에 전술한 대역들에 있어서는 기계적 특성 및 열 안정성이 감소되지 않을 정도로 2축 연신의 부족이 보상된다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

유리 섬유들이 혼합물중에 약 0.3 내지 5중량%의 함량으로 존재하고, 약 5 내지 약 20 마이크론의 직경을 가지며, 길이/직경(L/D)의 비율이 약 50 내지 약 1000의 범위가 되는 길이로 절단됨을 특징으로 하는, 적어도 1종의 병등급 고분자량 폴리에스테르 수지와, 유리섬유등으로 구성되는 전술한 수지용 보강재의 혼합물로 구성되는 유리 섬유-보강 병등급 폴리에스테르수지.

청구항 2

제 1 항에 있어서, L/D의 비율이 약 400임을 특징으로 하는 보강 수지.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 유리 섬유 농도가 총 혼합물의 약 2중량%임을 특징으로 하는 보강 수지.

청구항 4

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 유리섬유들의 평균 직경이 약 11 내지 12 마이크론임을 특징으로 하는 보강 수지.

청구항 5

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 상기 폴리에스테르 수지가 PET 수지임을 특징으로 하는 보강 수지.

청구항 6

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 상기 섬유들이 그들의 표면상에 접착제를 가짐을 특징으로 하는 보강 수지.

청구항 7

제 6 항에 있어서, 상기 접착제가 폴리비닐아세테이트임을 특징으로 하는 보강 수지.

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항에 따른 보강 수지를 사출-인장 취입시켜 제조한 용기.