



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2008년03월25일  
 (11) 등록번호 10-0816768  
 (24) 등록일자 2008년03월19일

(51) Int. Cl.  
*C08J 5/18* (2006.01)  
 (21) 출원번호 10-2001-0003741  
 (22) 출원일자 2001년01월26일  
 심사청구일자 2005년11월03일  
 (65) 공개번호 10-2001-0078083  
 (43) 공개일자 2001년08월20일  
 (30) 우선권주장  
 2000-020195 2000년01월28일 일본(JP)  
 2000-025101 2000년02월02일 일본(JP)  
 (56) 선행기술조사문헌  
 EP 0826482 A2\*  
 (뒷면에 계속)

(73) 특허권자  
**도요 보세키 가부시카가이사**  
 일본 오사카후 오사카시 기타쿠 도지마하마 2초메 2반 8고  
 (72) 발명자  
**하야카와 사토시**  
 일본 아이치켄 이누야마시 오아자고즈 아자마에하 타344반지 도요 보세키 가부시카가이사 이누야마 고쥬 내  
**오하시 히데토**  
 일본 아이치켄 이누야마시 오아자고즈 아자마에하 타344반지 도요 보세키 가부시카가이사 이누야마 고쥬 내  
 (뒷면에 계속)  
 (74) 대리인  
**김정욱, 박종혁, 장용식, 정삼영**

전체 청구항 수 : 총 6 항

심사관 : 박노춘

**(54) 열수축성 폴리에스테르계 필름**

**(57) 요약**

(과제)

저온에서 고온까지의 폭넓은 온도영역, 특히 저온영역에 있어서 우수한 수축특성을 가짐과 동시에, 수축열폭, 주름, 변형, 경사당김의 발생이 매우 적고, 또, 내균열성에도 우수한 라벨용도에 적합한 열수축성 폴리에스테르 필름을 제공하는 것.

(해결수단)

폴리에스테르로 이루어지며, 주수축방향의 60℃에 있어서의 동적 점탄성의 tan δ 값이 0.05이상, tan δ 값이 최대가 되는 온도가 65~80℃로서, 그 tan δ 최대값이 0.40이상, 80℃ 온수중에서 10초 처리한 후의 상기 주수축방향의 열수축율이 30%이상이고, 상기 주수축방향에 직교하는 방향의 초기 파단율이 0%인 것을 특징으로 한다.

(72) 발명자

**다보타 노리미**

일본 아이치켄 이누야마시 오아자고츠 아자마에하  
타344반지 도요 보세키 가부시키가이샤 이누야마고  
쥬 내

**사토 마키**

일본 시가켄 오즈시 가타타 2쥬메 1반 1고 도요 보  
세키가부시키가이샤 소고 켄큐쇼 내

**모리시게 치카오**

일본 시가켄 오즈시 가타타 2쥬메 1반 1고 도요 보  
세키가부시키가이샤 소고 켄큐쇼 내

(56) 선행기술조사문헌

JP 05170944 A

JP 05208447 A

JP 05305667 A

JP 07048441 A

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

폴리에스테르로 이루어지며, 주수축방향의 65℃에 있어서의 동적 점탄성의  $\tan \delta$  값이 0.15이상,  $\tan \delta$  값이 최대가 되는 온도가 65℃이상, 100℃이하로서, 그  $\tan \delta$  최대값이 0.40이상, 80℃온수 중에서 10초 처리한 후의 상기 주수축방향의 열수축율이 30%이상인 것을 특징으로 하는 열수축성 폴리에스테르계 필름.

**청구항 2**

제 1 항에 있어서, 필름의 주수축방향의 60℃에 있어서의 동적 점탄성의  $\tan \delta$  값이 0.05이상인 것을 특징으로 하는 열수축성 폴리에스테르계 필름.

**청구항 3**

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 필름의 주수축방향의 동적 점탄성의  $\tan \delta$  값이 최대가 되는 온도가 65℃이상, 80℃미만인 것을 특징으로 하는 열수축성 폴리에스테르계 필름.

**청구항 4**

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 필름의 주수축방향에 직교하는 방향의 초기과단율이 0%인 것을 특징으로 하는 열수축성 폴리에스테르계 필름.

**청구항 5**

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 필름의 80℃ 온수 중에서 10초 처리한 후의, 주수축방향에 직교하는 방향의 열수축율이 10%이하인 것을 특징으로 하는 열수축성 폴리에스테르계 필름.

**청구항 6**

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 폴리에스테르가 다이머산성분 및/또는 다이머디올성분을 적어도 한 구성성분으로 하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 열수축성 폴리에스테르계 필름.

**명세서**

**발명의 상세한 설명**

**발명의 목적**

**발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술**

- <1> 발명이 속하는 기술분야
- <2> 본 발명은 열수축성 폴리에스테르계 필름에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 수축후에 수축얼룩, 주름, 변형, 경사당김 등의 발생이 매우 적고, 또한, 내균열성에도 우수한, 라벨용도에 적합한 열수축성 폴리에스테르계 필름에 관한 것이다.
- <3> 종래 기술
- <4> 종래, 열수축성 필름은 가열에 의해 수축하는 성질을 이용하여, 수축포장, 수축라벨, 캡시일 등의 용도에 널리 사용되고 있다. 그 중에서도, 염화비닐계 수지나 폴리스티렌계 수지, 폴리에스테르계 수지 등으로 이루어지는 열수축성 연신필름이 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET)용기나 폴리에틸렌용기, 유리용기 등의 각종 용기에 라벨용으로서 사용되고 있다.
- <5> 그러나, 염화비닐계 수지는 내열성이 낮고, 소각시에 염화수소가스 등을 발생하는 등의 문제를 안고 있다. 또, 열수축성 염화비닐계 수지필름을 PET용기 등의 수축라벨로서 이용하면, 용기의 리사이클이용에 있어서 라벨과 용기를 분리할 필요가 있다.
- <6> 이것에 대하여, 폴리스티렌계 수지나 폴리에스테르계 수지의 필름은 소각시에 염화수소가스 등의 유해물질을 발생하지않기 때문에, 염화비닐계 수지필름을 대신하는 용기용 수축라벨로서 기대되고 있다.

<7> 그러나, 폴리스티렌계 수지 필름은, 수축후의 다듬질 외관성은 양호하지만, 내용제성이 나쁘기 때문에 인쇄시에는 특수잉크를 사용하지 않으면 안된다. 또, 고온에서의 소각을 필요로 하여, 소각시에 다량의 검은 연기와 이상한 냄새를 발생하는 등, 그 폐기에도 문제가 있었다.

**발명이 이루고자 하는 기술적 과제**

<8> 발명이 해결하고자 하는 문제

<9> 상기 문제를 해결할 수 있는 소재로서 폴리에스테르계 수지필름은 매우 기대되고, 그 사용량도 증가해 오고 있다. 그러나, 상기 종래의 열수축성 폴리에스테르계 필름도, 그 열수축특성에 있어서는 충분히 만족할 수 있는 것은 아니었다. 특히, 열수축시에 수축얼룩이나 주름이 발생하기 쉽고, 또한, PET병, 폴리에틸렌병, 유리병 등의 용기의 통부에 피복수축할 때에, 미리 수축전의 필름에 인쇄한 문자, 도안이 수축후에 변형되거나, 용기에 대한 필름의 밀착이 충분하지 않거나 하는 등의 문제를 가지고 있었다. 또한, 열수축성 폴리스티렌계 필름과 비교하여 저온에서의 수축성이 떨어져서, 필요로 하는 수축량을 얻기 위해서는 보다 고온에서 수축시키지 않으면 안되어, 병 등의 변형이나 백화(白化)를 발생하는 등의 문제도 가지고 있었다.

<10> 또, 공업생산규모로 피복수축할 때에는, 열수축성 필름을 라벨, 튜브, 주머니 등의 형태로 가공한 것을 용기에 장착한 후에, 스팀을 내뿜어 열수축시키는 타입의 수축터널(스팀터널)이나, 열풍을 내뿜어 열수축시키는 타입의 수축터널(열풍터널)의 내부를 벨트콘베이어 등에 실어서 통과시켜, 피복수축시키는 방식이 일반적으로 행하여지고 있다. 스팀터널은 열풍터널보다도 전열효율이 좋으므로, 보다 균일하게 가열수축시키는 것이 가능하며, 열풍터널에 비하면 양호한 수축다듬질을 얻을 수가 있다. 그러나, 상기 종래의 열수축성 폴리에스테르필름은 수축다듬질성의 면에서는 열수축성 염화비닐계 수지필름이나 열수축성 폴리스티렌계 수지필름보다도 떨어지는 것이었다. 또, 열풍터널에 있어서는 열수축시에 온도에 의한 얼룩을 발생하기 쉽고, 그 결과 수축얼룩, 주름, 변형 등이 특히 발생하기 쉽다. 이러한 것으로부터, 상기 종래의 열수축성 폴리에스테르 필름은 열풍터널에서의 수축다듬질성에 있어서도, 열수축성 염화비닐계 수지나 열수축성 폴리스티렌계 필름에 떨어지는 것이었다.

<11> 본 발명은, 저온에서 고온까지의 폭넓은 온도영역, 특히 저온영역에 있어서 우수한 수축특성을 가짐과 동시에, 수축얼룩, 주름, 변형, 경사당김의 발생이 매우 적고, 또, 내균열성에서도 우수한 라벨용도에 적합한 열수축성 폴리에스테르 필름을 제공하는 것을 목적으로 하는 것이다.

**발명의 구성 및 작용**

<12> 과제를 해결하기 위한 수단

<13> 상기 목적을 달성하기 위해서, 본 발명의 열수축성 폴리에스테르계 필름은, 폴리에스테르로 이루어지고, 주수축 방향의 65℃에 있어서의 동적 점탄성의 tan δ 값이 0.15이상, tan δ 값이 최대가 되는 온도가 65~100℃로서, 그 tan δ 최대값이 0.40이상, 80℃ 온수중에서 10초 처리한 후의 상기 주수축방향의 열수축율이 30%이상인 것을 특징으로 한다.

<14> 상기의 특성을 가지는 열수축성 폴리에스테르계 필름은, 저온에서 고온까지의 폭넓은 온도영역, 특히 저온영역에 있어서 우수한 수축다듬질성을 가지며, 수축얼룩, 주름, 변형이 매우 적은 미려한 수축다듬질 외관을 얻을 수가 있고, 동시에 내균열성도 우수하다.

<15> 이 경우에 있어서, 주수축방향의 60℃에 있어서의 동적 점탄성의 tan δ 값이 0.05이상인 것이 적합하다.

<16> 상기의 특성을 가지는 열수축성 폴리에스테르계 필름은, 특히 저온영역에 있어서 우수한 수축다듬질성을 가지며, 수축얼룩, 주름, 변형이 매우 적은 미려한 수축다듬질 외관을 얻을 수가 있다.

<17> 이 경우에 있어서, 주수축방향의 동적 점탄성의 tan δ 값이 최대가 되는 온도가 65℃이상, 80℃미만인 것이 적합하다.

<18> 상기의 특성을 가지는 열수축성 폴리에스테르계 필름은, 특히 저온영역에 있어서 우수한 수축다듬질성을 가지며, 수축얼룩, 주름, 변형이 매우 적은 미려한 수축다듬질 외관을 얻을 수가 있다.

<19> 이 경우에 있어서, 주수축방향에 직교하는 방향의 초기 파단율이 0%인 것이 적합하다.

<20> 이 경우에 있어서, 필름을 80℃ 온수중에서 10초 처리한 후의, 주수축방향에 직교하는 방향의 열수축율이 10%이하인 것이 바람직하다.

- <21> 상기의 특성을 가지는 열수축성 폴리에스테르계 필름은, 저온에서 고온까지의 폭넓은 온도영역에 있어서, 우수한 수축다듬질성을 가지며, 특히 경사당김이 적은 미려한 수축다듬질 외관을 얻을 수가 있다.
- <22> 또, 이 경우에 있어서, 폴리에스테르가 다이머산 성분 및/또는 다이머디올성분을 적어도 한 구성성분으로 하는 폴리에스테르인 것이 바람직하다.
- <23> 상기의 구성으로 이루어지는 열수축성 폴리에스테르계 필름은, 저온에서 고온까지의 폭넓은 온도영역에 있어서, 우수한 수축다듬질성을 가지며, 특히 저온영역에서의 수축다듬질성에 있어서 우수하고, 또, 내균열성에도 우수하다.
- <24> 발명의 실시형태
- <25> 이하, 본 발명의 실시형태를 설명한다.
- <26> 본 발명의 열수축성 폴리에스테르계 필름은, 동적 점탄성 측정장치로 측정된, 주수축방향의 65℃에 있어서의  $\tan \delta$  값이 0.15이상인 것이 필요하다. 열수축성 필름을 라벨, 튜브 등의 형태로 가공한 것을 용기에 장착 후, 수축터널내에서 열수축시키는 공업생산에서의 공정에 있어서, 열수축성 필름과 용기가 접촉하고있는 면측의 표면온도는, 공정이나 사용하는 용기에 따라서도 다르지만, 일반적으로 85℃이하의 저온으로 되어있다. 저온에서의 주수축 방향의 동적 점탄성의  $\tan \delta$  값은 수축시의 수축열폭, 주름, 변형 등의 발생을 좌우하는 인자이며, 특히 주수축방향의 동적 점탄성의  $\tan \delta$  값이 65℃에서 0.15이상이면 수축터널내에서 열수축시키는 공업생산에서의 공정에 있어서, 수축열폭, 주름, 변형 등의 결점의 발생이 매우 적어진다. 주수축방향의 동적 점탄성의  $\tan \delta$  값은 65℃에서 0.20 이상이 되는 것이 보다 바람직하다.
- <27> 여기서 말하는  $\tan \delta$  값이란 시료에 정현적(正弦的) 응력을 가하여, 그 응답이 되는 정현적 변형의 지연으로부터, 저장탄성율( $G'$ )과 손실탄성율( $G''$ )을 구하여,  $\tan \delta = G'/G''$ 로 정의한 값을 나타낸다.
- <28> 또한, 주수축방향의 동적 점탄성의  $\tan \delta$  값은 60℃에서 0.05이상, 특히, 0.10 이상이 되는 것이 바람직하고, 이 때, 저온수축성이 특히 우수하고, 수축다듬질성이 특히 양호하다.
- <29> 또, 본 발명에 있어서는, 더욱이, 주수축방향의 동적 점탄성의  $\tan \delta$  값이 최대가 되는 온도가 65℃이상, 100℃이하인 것이 필요하다. 주수축방향의 동적 점탄성의  $\tan \delta$  값이 최대가 되는 온도가 65℃미만에서는 실온하에서의 내균열성이 나빠지고, 또, 경시에 의한 필름물성변화를 일으키기 쉬워진다. 예컨대, 실온하에서 장기간 보관하였을 때에 70℃이하의 저온에서의 수축율이 저하하여, 수축다듬질성이 나빠지는 문제가 발생한다. 또한,  $\tan \delta$  값이 최대가 되는 온도가 100℃를 넘으면, 본 발명의 특징인, 저온영역에서의 수축다듬질성이 나빠진다.
- <30> 또한, 주수축방향의 동적 점탄성의  $\tan \delta$  값이 최대가 되는 온도는 65℃이상, 80℃미만인 것이 바람직하고, 이 때 저온수축성이 특히 우수하고, 수축다듬질성이 특히 양호하다.
- <31> 또한, 본 발명에 있어서는, 주수축방향의  $\tan \delta$  최대값이 0.4이상인 것이 필요하다.  $\tan \delta$  최대값이 0.4미만이면, 열수축성 폴리에스테르계 필름을 구성하는 폴리에스테르의 결정성이 너무 높아지기때문에, 열수축시의 부분적 결정화에 의한 백화현상이 발생하거나, 튜빙가공할 때에, 통상 행해지고 있는 테트라히드로푸란 등의 유기용제를 사용한 필름끼리의 접착성이 악화 또는 접착불가능하게 된다. 보다 안정된 수축다듬질 외관성이나 유기용제에 의한 접착성을 얻기 위해서는, 주수축방향의  $\tan \delta$  최대값은, 0.6이상, 더욱이 0.8이상인 것이 바람직하다.
- <32> 또, 본 발명에 있어서는, 주수축방향의 80℃ 온수중에서의 10초 처리후의 열수축율이 30%이상인 것이 필요하다. 80℃ 온수중에서의 열수축율이 30%미만이면, 수축부족 때문에 수축다듬질성이 불량해진다. 보다 안정된 수축다듬질 외관성을 얻기 위해서는, 주수축방향의 80℃ 온수중에서의 10초 처리후의 열수축율이 40%이상, 더욱이 50% 이상인 것이 바람직하다.
- <33> 또, 본 발명에 있어서는, 주수축방향과 직교방향의 초기과단율이 0%인 것이 바람직하다. 초기과단율이 0%를 넘으면 필름의 내균열성이 나빠진다. 수축성 폴리에스테르계 필름에서는, 주수축방향으로 분자가 배향하고 있으므로, 내균열성이 나빠지면, 분자의 배향방향을 따라서 균열되기 쉬워지고, 인쇄나 튜빙가공 등의 가공공정에서의 텐션에 의해 필름의 파단이 일어나 가공의 조업성이 저하하는 문제가 있다.
- <34> 또한, 본 발명에 있어서는, 80℃ 온수중에서의 10초 처리후의, 주수축방향에 직교하는 방향의 열수축율이 10%이하인 것이 바람직하다. 주수축방향에 직교하는 방향의 열수축율이 10%를 넘으면 주수축방향에 직교하는 방향의 수축에 의한, 수축다듬질성 불량(경사당김)이 일어난다. 보다 안정된 수축다듬질성을 얻기 위해서는, 주수축방향에 직교하는 방향의 80℃ 온수중에서의 10초 처리후의 열수축율이 7%이하, 더욱이 5%이하, 특히 2%이하인 것



리에스테르의 혼합계라도 좋으며, 또, 공중합 폴리에스테르끼리의 조합이라도 좋다. 또, 폴리부틸렌 테레프탈레이트, 폴리시클로헥실렌 디메틸테레프탈레이트 등의 호모폴리에스테르와의 조합이라도 좋다. 2차 전이점(Tg)이 다른 2종류이상의 폴리에스테르를 혼합하는 방법도 본 발명의 목적을 달성하는 유효한 수단으로 할 수가 있다. 구체적인 구성으로서, 예를 들면 디카르복실산 성분이 테레프탈산 및 이소프탈산으로 이루어지며, 디올성분이 에틸렌 글리콜, 다이머디올 및 폴리테트라메틸렌글리콜 분자량 500~3000으로 이루어지는 폴리에스테르 등을 들 수 있고, 이들을 단일의 공중합계 또는 2종 이상의 혼합계로 하는 방법 등이 있다. 이들의 폴리에스테르는 통상법에 의하여 용융중축합함으로써 제조할 수 있지만, 이들에 한정되는 것이 아니라 그 외의 중합방법에 의하여 얻어지는 폴리에스테르라도 좋다. 폴리에스테르의 중합도는, 특히 한정하는 것은 아니지만, 필름형성성의 점에서, 고유점도로 하여 0.3~1.3dL/g의 것이 바람직하고, 특히 0.5~1.3dL/g의 것이 바람직하다.

- <46> 본 발명에 있어서 사용하는 폴리에스테르에는, 착색도 및 겔발생도 등의 값을 낮은 값으로 억제하고, 내열성을 개선하는 목적에서, 산화안티몬, 산화게르마늄, 티탄화합물 등의 중축합 촉매이외에, 아세트산 마그네슘, 염화 마그네슘 등의 Mg염, 아세트산 칼슘, 염화칼슘 등의 Ca염, 아세트산 망간, 염화망간 등의 Mn염, 염화아연, 아세트산 아연 등의 Zn염, 염화 코발트, 아세트산 코발트 등의 Co염을 생성 폴리에스테르에 대하여 각각 금속이온으로서 300ppm 이하, 인산 또는 인산 트리메틸에스테르, 인산 트리에틸에스테르 등의 인산 에스테르 유도체를 인(P)환산으로 200ppm 이하 첨가하는 것도 가능하다.
- <47> 상기 중축합 촉매이외의 금속이온의 총량이 생성 폴리에스테르에 대하여 300ppm, 또 인(P)의 양이 200ppm을 초과하면 폴리머의 착색이 현저해질 뿐만아니라, 폴리머의 내열성 및 내천수 분해성(耐水分解性)도 현저히 저하한다.
- <48> 이 때, 내열성, 내천수 분해성 등의 관점에서, 총 P량(P)와 총금속이온량(M)과의 몰원자비(P/M)는, 0.4~1.0인 것이 바람직하다. 몰원자비(P/M)가 0.4미만 또는 1.0을 넘는 경우에는, 본 발명의 조성물의 착색, 조대입자의 발생이 현저해져서, 바람직하지 않다.
- <49> 본 발명에서 사용하는 폴리에스테르의 제조법은 특히 한정되는 것은 아니지만, 디카르복실산류와 글리콜류를 직접 반응시켜서 얻어지는 올리고머를 중축합하는, 이른바 직접 중합법, 디카르복실산의 디메틸에스테르와 글리콜을 에스테르 교환반응시킨 후에 중축합하는, 소위 에스테르 교환법 등을 들 수 있고, 임의의 제조법을 적용할 수가 있다.
- <50> 상기 금속이온 및 인산 및 그 유도체의 첨가시기는 특히 한정되지 않으나, 일반적으로는 금속이온류는 원료투입시, 즉 에스테르 교환전 또는 에스테르화전에, 인산류는 중축합 반응전에 첨가하는 것이 바람직하다.
- <51> 또, 본 발명의 필름을 형성하는 폴리에스테르에 필요에 따라서 실리카, 이산화티탄, 카올린, 탄산칼슘 등의 미립자를 첨가하여도 좋고, 또한 산화방지제, 자외선 흡수제, 대전방지제, 착색제, 향균제 등을 첨가할 수도 있다.
- <52> 본 발명의 열수축 폴리에스테르계 수지필름에서의, 상기와 같이, 동적 점탄성에 있어서의 65℃에서의 tan δ 값, tan δ 최대값, tan δ가 최대가 되는 온도, 80℃ 온수중에서 10초간의 침지 처리후의 주수축방향의 열수축율을 상기 범위로 하는 방법은 특히 한정되지 않고, 필름을 형성하는 폴리에스테르계 수지의 구성성분을 전술과 같은 것으로 하는 것이나, 후술과 같은 필름의 형성조건의 제어에 의해서 달성할 수 있고, 이들의 방법을 조합시킬 수도 있다.
- <53> 다음에, 본 발명의 열수축성 폴리에스테르계 필름의 전형적인 제조방법을 나타낸다.
- <54> 본 발명에 사용하는 폴리에스테르원료를 호퍼 드라이어, 패들 드라이어 등의 건조기 또는 진공건조기를 사용하여 건조하고, 200~300℃의 온도에서 필름형상으로 용융압출한다. 또는, 미건조의 폴리에스테르 원료를 벤트식 압출기내에서 수분을 제거하면서 마찬가지로 필름형상으로 용융압출한다. 압출에 있어서는 T다이법, 튜블러법 등, 기존의 어느 방법을 채용할 수가 있다. 압출후 급냉하여 미연신필름을 얻고, 이 미연신필름에 대하여 연신처리를 행하는데, 본 발명의 목적을 달성하는데는 주수축방향으로서는 횡방향이 실용적이므로 이하 주수축방향을 횡방향으로 하는 경우의 제막법의 예를 나타낸다. 그러나, 주수축방향을 종방향으로 하는 경우도 하기 방법에 있어서의 연신방향을 90도 바꾸는 것외에 통상의 조작에 준하여 마찬가지로 제막할 수가 있다.
- <55> 연신의 방법으로서, 주수축방향을 횡방향으로 하는 경우, 텐터에서의 횡축연신을 예로 들 수 있는데, 텐터를 사용하여 횡방향으로 연신할 때, 연신공정에 앞서 실시되는 예비가열공정에서는 필름온도가 Tg+0℃~Tg+60℃ 가 될 때까지 가열을 하는 것이 필요하다.

- <56> 목적으로 하는 열수축성 폴리에스테르계 필름의 두께 분포를 균일화시키는 것에 착안하면, 열전달계수를  $0.0013\text{cal}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot ^\circ\text{C}$  (SI단위로는  $0.0054(\text{J}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{K})$ )이하의 저풍속으로 하는 것이 바람직하다.
- <57> 횡방향의 연신은,  $T_g+0\sim+40^\circ\text{C}$ 의 온도범위에서, 연신배율(다단으로 행하는 경우는, 각 단의 연신배율의 곱)이 2.3~7.3배가 되도록 행하는 것이 필요하다. 또한, 3.8~5.2배가 되도록, 연신하는 것이 바람직하다.
- <58> 이 때, 제1단계의 연신온도는 예비가열온도보다 저온에서 행하는 것이 바람직하다.
- <59> 또한, 그 후 (다단연신의 경우는 각 연신 중 어느 한 사이),  $60^\circ\text{C}\sim 110^\circ\text{C}$ 의 온도에서, 0~15%의 신장 또는 0~15%의 완화를 시키면서 열처리하는 것이 바람직하다. 필요에 따라서  $40^\circ\text{C}\sim 100^\circ\text{C}$ 의 온도에서 다시 열처리를 하는 것이 좋다.
- <60> 또한, 주수축방향을 횡방향으로 할 때에 종방향으로도 연신하는 경우의 2축연신에서는, 축차 2축연신, 동시 2축연신 중 어느 것이라도 좋으며, 필요에 따라서 재연신을 하여도 좋다. 또, 축차 2축 연신에 있어서는 연신의 순서로서, 종횡, 횡종, 종횡종, 횡종횡 등의 어느 방식이라도 좋다.
- <61> 이 때, 종방향으로 1.0~2.3배이하, 바람직하게는 1.1~1.8배, 특히 바람직하게는 1.1~ 1.4배의 연신을 실시할 수가 있다.
- <62> 또, 종연신에 있어서의 온도로서는,  $T_g+0^\circ\text{C}\sim T_g+50^\circ\text{C}$ , 특히  $T_g+10^\circ\text{C}\sim T_g+40^\circ\text{C}$ 가 바람직하다.
- <63> 종방향으로 연신함으로써 열수축필름의 내균열성을 개량할 수가 있다.
- <64> 그러나 종방향으로 2.3배를 초과하여 연신하면, 주수축방향과 직교방향의  $80^\circ\text{C}$  온수중에서의 10초 처리 후의 열수축율이 10%를 초과하는 경향에 있으므로 본 발명 필름을 제조하는 조건으로서는 바람직하지 못하다.
- <65> 연신에 따른 필름의 내부발열을 억제하고, 내축방향의 필름 온도에 의한 얼룩을 작게 하는 점에 착안하면, 연신공정의 열전달계수는  $0.0009\text{cal}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot ^\circ\text{C}$ (SI단위로는  $0.0038(\text{J}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{K})$ )이상, 바람직하게는  $0.0013(\text{SI단위로는 } 0.0054)\sim 0.0020\text{cal}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot ^\circ\text{C}$ (SI단위로는  $0.0084(\text{J}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{K})$ )의 조건이 좋다.
- <66> 이하에 특히 바람직한 연신공정의 일례를 기술한다.
- <67> ① 연신공정에 앞서, 열전달계수를  $0.0013\text{cal}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot ^\circ\text{C}$ (SI단위로는  $0.0054(\text{J}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{K})$ )이하의 저풍속으로, 필름온도가  $T_g+0^\circ\text{C}\sim T_g+60^\circ\text{C}$ 가 될 때까지 가열을 한다.
- <68> ② 상기 예비가열에 이어서 행하는 제1단의 횡방향의 연신은 예열온도  $-30^\circ\text{C}\sim$ 예열온도  $-20^\circ\text{C}$ 의 온도에서, 1.8~2.3배 연신한다.
- <69> 우선 제1단계 연신으로서, 저온연신, 및 예열온도와 연신의 온도차에 의해, 저온에서의  $\tan \delta$  값이 상승한다.
- <70> ③ 상기 제1단의 횡방향연신에 이어서, 제1단 횡연신온도  $+3\sim+5^\circ\text{C}$ 의 온도범위에서 횡방향으로 3~10%완화한다.
- <71> ④ 다음에, 상기 제1단 횡연신온도  $+5\sim+10^\circ\text{C}$ 의 온도범위에서 1차 횡연신 배율과 여기서의 연신배율의 곱이 3.8~4.2배가 되도록 연신한다.
- <72> 완화공정을 사이에 두고, 고온연신함으로써, 수축응력과 MDHS(MD방향의 수축율)가 저하한다.
- <73> ⑤ 상기 제1단 횡연신온도~제1단 횡연신온도  $-5^\circ\text{C}$ 의 온도범위에서 횡방향으로 3~8% 신장한다.
- <74> 최후에 신장공정을 실시함으로써, HS(TD방향의 수축율)가 상승한다.
- <75> 이상에 설명한 바와 같이 본 발명은 필름원료의 폴리에스테르조성과 연신방법과의 조합에 의해서 달성된다.
- <76> 본 발명의 열수축필름은, 그 필요에 따라서, 표면에 방담층(防曇層) 등의 층을 적층할 수가 있다.
- <77> 실시예
- <78> 다음에, 실시예 및 비교예를 사용하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하나, 이하의 실시예에 한정되는 것은 아니다. 또, 본 명세서에 있어서의 필름의 물성의 측정방법을 하기에 나타낸다.
- <79> (1) 동적 점탄성
- <80> 아이티계측사(ITK. Co. Ltd)제 동적점탄성 측정장치를 사용하여, 측정길이 3cm, 변위0.25%, 주파수 10Hz의 조건으로 측정하고,  $60^\circ\text{C}$ 에 있어서의  $\tan \delta$  값에 관해서는,  $60.0\sim 60.4^\circ\text{C}$ 의 범위내에서의  $\tan \delta$  값을  $60^\circ\text{C}$ 에 있어서의



$\tan \delta$  값으로서 정량하였다. 샘플사이즈는, 주수축방향으로 4cm, 그 직각방향으로 5mm로 잘라내어, 2개소의 값의 평균치를 사용하였다.

<81> (2) 열수축율

<82> 필름을 연신방향과 그 직각방향으로 10cm×10cm의 정사각형으로 재단하고, 80±0.5℃의 온수중에 무하중상태에서 10초간 처리하여 열수축시킨 후, 필름의 종 및 횡방향의 치수를 측정하고, 하기 수학적 식 1에 따라서 열수축율을 구한다.

**수학적 식 1**

<83> 열수축율 = (수축전의 길이-수축후의 길이)÷수축전의 길이×100(%)

<84> (3) 주수축방향

<85> 필름을 연신방향과 그 직각방향으로 10cm×10cm의 정사각형으로 재단하고, 80℃±0.5℃의 온수중에 무하중상태에서 10초간 처리하여 열수축시킨 후, 필름의 종 및 횡방향의 치수를 측정하고, 열수축율이 큰 방향을 주수축방향으로 하였다.

<86> (4) 수축 다듬질성

<87> 열풍식 열수축 터널에서, 130℃(풍속 10m/초)의 열풍으로 통과시간 10초로 하여, 유리병(300mL)에, 초록색, 금색, 백색의 잉크로 3색 인쇄한 열수축 필름라벨을 장착 후, 통과시켜서 수축다듬질성을 육안으로 판정하였다.

<88> 열수축 필름라벨은 필름을 직사각형으로 잘라내고, 단부를 1,3-디옥소란으로 용제접착시켜서 맞붙이고(폴칠부분 5mm), 길이 110mm×절경 110mm의 원통형상으로 한 것을 사용하였다. 여기서는, 원주방향을 주수축방향으로 하고, 절경이란, 원통형상의 라벨을 평탄하게 했을 때의 폭방향의 길이를 말한다.

<89> 또한, 수축다듬질성의 랭크에 관해서는 5단계 평가를 하여,

<90> 5 : 다듬질성 최량 (0개소)

<91> 4 : 다듬질성 양호 (1개소)

<92> 3 : 수축열룩 조금 있음 (2개소)

<93> 2 : 수축열룩 있음 (3~5개소)

<94> 1 : 수축열룩 많음 (6개소이상)

<95> 으로서, 4이상을 합격레벨로 하였다.

<96> (5) 초기과단율

<97> JIS-C-2318에 준하여 열수축필름의 과단신도를 주수축방향과 직교방향으로 측정하고(시료수 n=20, ), 과단신도가 5%이하의 시료의 수(x)를 구하여, 하기 수학적 식 2에 의해 계산하였다.

<98> 샘플은 열수축필름을 폭 15mm, 길이 100mm의 형상으로 절취하여, 길이방향을 주수축방향과 직교방향으로 하였다.

**수학적 식 2**

<99> 초기 과단율=(x/n)×100(%)

**실시예 1**

<101> 교반기, 온도계 및 부분환류식 냉각기를 구비한 스테인레스 스틸제 오토클레이브에, 디카르복실산 성분으로서 디메틸테레프탈레이트 80몰%, 디메틸이소프탈레이트 20몰%, 다가알콜성분으로서 에틸렌글리콜 96몰%와 다이머디올 3몰%의 조성에서, 다가알콜성분이 몰비로 디카르복실산 성분의 2.2배가 되도록 투입하고, 에스테르 교환촉매로서 아세트산 아연을 0.05몰(산성분에 대하여) 사용하여, 생성하는 메탄올을 시스템외로 유거하면서 에스테르 교환반응을 행하였다. 그 후, 폴리테트라 메틸렌글리콜(분자량 650) 1몰%(산성분에 대하여), 중축합촉매로서 삼산화 안티몬 0.025몰%(산성분에 대하여) 첨가하여, 중축합하였다. 이것에 의해 테레프탈산 성분 80몰%, 이소프탈산 성분 20몰%와 에틸렌 글리콜 성분 96몰%, 다이머디올 성분 3몰%, 폴리테트라메틸렌글리콜(분자량 650)성분

1몰%로 이루어지는 공중합 폴리에스테르를 얻었다.

<102>

여기서,

<103>

이 공중합 폴리에스테르는 고유점도 0.71dL/g 였다. 이 폴리에스테르를 280℃에서 용융압출 후 급냉하고, 두께 180 $\mu$ m의 미연신필름을 얻었다. 그 미연신필름을, 연신온도 80℃에서 종방향으로 1.15배 연신하였다. 이어서 103℃에서 8초간 예열한 후(열전달계수 : 0.0011cal/cm<sup>2</sup>·sec·℃ (0.0045J/cm<sup>2</sup>·sec·K)), 계속하여 횡방향으로 제1단 연신을 75℃에서 2.0배(열전달계수 : 0.0015cal/cm<sup>2</sup>·sec·℃ (0.0062J/cm<sup>2</sup>·sec·K)), 완화공정에 있어서 78℃에서 3초간 6% 완화하고, 이어서 80℃에서 횡연신배율의 합계가 4.0배가 되도록 횡방향으로 연신하였다(열전달계수 : 0.0014cal/cm<sup>2</sup>·sec·℃ (0.0060J/cm<sup>2</sup>·sec·K)). 이어서 73℃에서 횡방향으로 5% 신장하면서 6초간 열처리를 하여 두께 43 $\mu$ m의 열수축성 폴리에스테르계 필름을 얻었다. 얻어진 필름의 물성치를 표 1에 나타낸다. 이 때의, 주수축방향은 횡방향이었다.

<104>

실시예 2

<105>

실시예1과 같은 중합방법에 의해, 테레프탈산 성분 79몰%, 이소프탈산 성분 15몰%, 다이머산 성분 6몰%와 에틸렌글리콜 성분 88몰%, 네오헨틸글리콜성분 10몰%, 폴리테트라메틸렌글리콜(분자량 650)성분 2몰%로 이루어지는 공중합 폴리에스테르를 얻었다. 이 공중합 폴리에스테르는 고유점도 0.72dL/g이었다. 이 폴리에스테르를 280℃에서 용융압출후 급냉하여, 두께 190 $\mu$ m의 미연신필름을 얻었다. 그 미연신 필름을, 연신온도 78℃에서 종방향으로 1.20배 연신하였다. 이어서 105℃에서 8초간 예열한 후(열전달계수 : 0.0011cal/cm<sup>2</sup>·sec·℃ (0.0045J/cm<sup>2</sup>·sec·K)), 계속하여 횡방향으로 제1단 연신을 75℃에서 1.8배(열전달계수 : 0.0015cal/cm<sup>2</sup>·sec·℃ (0.0062J/cm<sup>2</sup>·sec·K)), 완화공정에 있어서 76℃에서 3초간 5%완화하고, 이어서 80℃에서 횡연신배율의 합계가 4.1배가 되도록 횡방향으로 연신하였다(열전달계수 : 0.0014cal/cm<sup>2</sup>·sec·℃ (0.0060J/cm<sup>2</sup>·sec·K)). 이어서 73℃에서 횡방향으로 5%신장하면서 6초간 열처리를 하여 두께 44 $\mu$ m의 열수축성 폴리에스테르계 필름을 얻었다. 얻어진 필름의 물성치를 표 1에 나타낸다.

<106>

비교예 1

<107>

실시예 1과 같은 중합방법에 의해서, 테레프탈산 성분 97몰%, 이소프탈산 성분 3몰%와 에틸렌글리콜 성분 71.5몰%, 네오헨틸 글리콜 성분 28몰%, 폴리테트라 메틸렌 글리콜 (분자량 650)성분 0.5몰%로 이루어지는 공중합 폴리에스테르를 얻었다. 이 공중합 폴리에스테르는 고유점도 0.70dL/g였다. 이 폴리에스테르를 280℃에서 용융압출 후 급냉하여, 두께 195 $\mu$ m의 미연신필름을 얻었다. 그 미연신필름을 105℃에서 9초간 예열후, 횡방향 83℃에서 4.3배로 연신하고, 이어서 75℃에서 10초간 열처리를 하여 두께 45 $\mu$ m의 열수축성 폴리에스테르계 필름을 얻었다, 얻어진 필름의 물성치를 표 1에 나타낸다.

<108>

비교예 2

<109>

실시예 1과 같은 중합방법에 의해, 테레프탈산 성분 92몰%, 이소프탈산 성분 8몰%와 에틸렌글리콜 성분 77몰%, 1,4-부탄디올성분 23몰%로 이루어지는 공중합 폴리에스테르를 얻었다. 이 공중합 폴리에스테르는 고유점도 0.70dL/g이었다. 이 폴리에스테르를 280℃에서 용융압출 후 급냉하여, 두께 180 $\mu$ m의 미연신필름을 얻었다. 그 미연신필름을 95℃에서 8초간 예열후, 횡방향 80℃에서 2.3배, 다시 85℃에서 1.7배로 연신하고, 이어서 85℃에서 15초간 열처리를 하여 두께 44 $\mu$ m의 열수축성 폴리에스테르계 필름을 얻었다. 얻어진 필름의 물성치를 표 1에 나타낸다.

<110>

비교예 3

<111>

실시예 1과 같은 중합방법에 의해서, 테레프탈산 성분 62몰%, 이소프탈산 성분 38몰%와 에틸렌 글리콜 성분 78몰%, 부탄디올 성분 21몰%, 폴리테트라메틸렌글리콜(분자량 650)성분 1몰%로 이루어지는 공중합 폴리에스테르를 얻었다. 이 공중합 폴리에스테르는 고유점도 0.70dL/g이었다. 이 폴리에스테르를 280℃에서 용융압출 후 급냉하여, 두께 180 $\mu$ m의 미연신필름을 얻었다. 그 미연신필름을 90℃에서 8초간 예열후, 횡방향 80℃에서 1.6배, 다시 75℃에서 2.5배 연신하고, 이어서 73℃에서 10초간 열처리를 하여 두께 45 $\mu$ m의 열수축성 폴리에스테르계 필름을 얻었다. 얻어진 필름의 물성치를 표 1에 나타낸다.

<112>

비교예 4

<113>

실시예1과 같은 중합방법에 의해, 테레프탈산 성분 83몰%, 2,6-나프탈렌 디카르복실산 성분 17몰%와 에틸렌글리콜 성분 83몰%, 부탄디올 성분 15몰%, 폴리테트라메틸렌 글리콜(분자량 650)성분 2몰%로 이루어지는 공중합 폴리에스테르를 얻었다. 이 공중합 폴리에스테르는 고유점도 0.70dL/g이었다. 이 폴리에스테르를 280℃에서 용융

압출 후 급냉하여, 두께 180 $\mu$ m의 미연신필름을 얻었다. 그 미연신필름을 105 $^{\circ}$ C에서 8초간 예열후, 횡방향으로 85 $^{\circ}$ C에서 2.5배 다시 90 $^{\circ}$ C에서 1.16배 연신하고, 이어서 73 $^{\circ}$ C에서 10초간 열처리를 하여 두께 45 $\mu$ m의 열수축성 폴리에스테르계 필름을 얻었다. 얻어진 필름의 물성치를 표 1에 나타낸다.

표 1

<114>

	Tg	tan $\delta$			max온도	수축율(80 $^{\circ}$ C)		초기과단율	다듬질성
		60 $^{\circ}$ C	65 $^{\circ}$ C	max		주방향	직교방향		
실시예1	59	0.12	0.26	0.90	76	55.0	-1.0	0	5
실시예2	52	0.17	0.40	0.98	72	57.5	0.0	0	5
비교예1	69	0.02	0.06	0.90	85	47.0	-2.0	0	3
비교예2	62	0.01	0.03	0.37	77	27.0	2.0	20	1
비교예3	59	0.38	0.83	0.85	63	58.5	-1.0	100	4
비교예4	72	0.01	0.02	0.86	95	49.5	12.5	0	2
실시예3	62	0.05	0.25	0.88	95	58.5	-1.5	0	5
실시예4	63	0.05	0.19	0.68	87	42.5	1.5	0	4
비교예5	72	0.01	0.05	0.97	89	60.0	-2.0	0	3
비교예6	89	0.00	0.02	0.38	97	29.0	2.0	0	1
실시예6	58	0.10	0.34	0.92	69	59.5	-1.0	70	4
실시예5	62	0.05	0.27	0.89	95	59.5	13.5	0	4

<115>

실시예 3

<116>

교반기, 온도계 및 부분환류식 냉각기를 구비한 스테인레스 스틸제 오토클레이브에 2염기산 성분으로서 디메틸 테레프탈레이트 28몰%, 디메틸나프탈레이트 72몰%, 글리콜성분으로서 에틸렌글리콜 88몰%와 다이머디올 11몰%의 조성에서, 글리콜이 몰비로 메틸에스테르의 2.2배가 되도록 투입하고, 에스테르 교환촉매로서 아세트산 아연을 0.05몰%(산성분에 대하여)를 사용하여, 생성하는 메탄올을 시스템외로 유거하면서 에스테르 교환반응을 행하였다. 그 후, 폴리테트라메틸렌글리콜(분자량 650) 1몰%(산성분에 대하여), 중축합 촉매로서 삼산화 안티몬 0.025 몰%(산성분에 대하여) 첨가하고, 중축합하였다. 이것에 의해 테레프탈산 성분 28몰%, 2, 6-나프탈렌디카르복실산 성분 72몰%와, 에틸렌글리콜 성분 88몰%, 다이머디올 성분 11몰%, 폴리테트라메틸렌글리콜(분자량 650)성분 1몰%로 이루어지는 공중합 폴리에스테르를 얻었다. 이 공중합 폴리에스테르는 고유점도 0.69dl/g이었다.

<117>

이 폴리에스테르를 280 $^{\circ}$ C에서 용융압출 후 급냉하고, 두께 180 $\mu$ m의 미연신필름을 얻었다. 그 미연신필름을, 연신온도 80 $^{\circ}$ C에서 종방향으로 1.15배 연신하였다(열전달계수 : 0.0201cal/cm $^2$ ·sec· $^{\circ}$ C (0.0837J/cm $^2$ ·sec·K)). 그 후, 103 $^{\circ}$ C에서 8초간 예열하고(열전달계수 : 0.0011cal/cm $^2$ ·sec· $^{\circ}$ C (0.0045J/cm $^2$ ·sec·K)), 다음에 횡방향으로 제1단연신으로서 75 $^{\circ}$ C에서 2.0배(열전달계수 : 0.0015cal/cm $^2$ ·sec· $^{\circ}$ C (0.0062J/cm $^2$ ·sec·K)), 이어서 78 $^{\circ}$ C에서 3초간 6%의 완화공정을 거치고, 계속하여 제2단계 연신으로서 80 $^{\circ}$ C에서 합계 4.0배까지 연신하고(열전달계수 : 0.0014cal/cm $^2$ ·sec· $^{\circ}$ C (0.0060J/cm $^2$ ·sec·K)), 이어서 73 $^{\circ}$ C에서 5% 신장하면서 6초간 열처리를 하여, 두께 43 $\mu$ m의 열수축성 폴리에스테르계 수지필름을 얻었다.

<118>

실시예 4

<119>

실시예 3과 같은 중합방법에 의해, 테레프탈산 성분 51몰%, 이소프탈산 성분 5몰%, 2,6-나프탈렌디카르복실산 성분 35몰%, 다이머산 성분 9몰%와, 에틸렌글리콜 성분 89몰%, 네오펜틸글리콜 성분 10몰%, 폴리테트라메틸렌글리콜(분자량 650)성분 1몰%로 이루어지는 공중합 폴리에스테르를 얻었다. 이 공중합 폴리에스테르는 고유점도 0.70dl/g이었다.

<120>

이 폴리에스테르를 280 $^{\circ}$ C에서 용융압출 후 급냉하고, 두께 180 $\mu$ m의 미연신필름을 얻었다. 그 미연신필름을, 연신온도 78 $^{\circ}$ C에서 종방향으로 1.20배 연신하였다(열전달계수 : 0.0201cal/cm $^2$ ·sec· $^{\circ}$ C(0.0837J/cm $^2$ ·sec·K)). 그 후, 이어서 105 $^{\circ}$ C에서 8초간 예열후(열전달계수 : 0.0011cal/cm $^2$ ·sec· $^{\circ}$ C (0.0045J/cm $^2$ ·sec·K)), 종방향으로 제1단 연신으로서 75 $^{\circ}$ C에서 1.8배(열전달계수 : 0.0011cal/cm $^2$ ·sec· $^{\circ}$ C (0.0045J/cm $^2$ ·sec·K)), 이어서 78 $^{\circ}$ C에서 5%의 완화공정을 거치고, 이어서 제2단계 연신으로서 80 $^{\circ}$ C에서 합계 4.1배까지 연신하고(열전달계수 : 0.0015cal/cm $^2$ ·sec· $^{\circ}$ C(0.0062J/cm $^2$ ·sec·K)), 이어서 73 $^{\circ}$ C에서 5%신장하면서 6초간 열처리를 하여, 두께 44 $\mu$ m의 열수축성 폴리에스테르계 수지필름을 얻었다.

- <121> 실시예 5
- <122> 실시예 3과 같은 중합방법에 의해, 테레프탈산 성분 30몰%, 2,6-나프탈렌디카르복실산 성분 70몰%와, 에틸렌 글리콜 성분 89몰%, 다이머디올 성분 10몰%, 폴리테트라메틸렌글리콜(분자량 650)성분 1몰%로 이루어지는 공중합 폴리에스테르를 얻었다. 이 공중합 폴리에스테르는 고유점도 0.70dl/g이었다.
- <123> 이 폴리에스테르를 280℃에서 용융압출 후 급냉하고, 두께 400 $\mu$ m의 미연신필름을 얻었다. 그 미연신필름을 80℃에서 종방향으로 2.3배 연신하고(열전달계수 : 0.0201cal/cm<sup>2</sup>·sec·℃ (0.0837J/cm<sup>2</sup>·sec·K)), 105℃에서 8초간 예열 후(열전달계수 : 0.0011cal/cm<sup>2</sup>·sec·℃ (0.0045J/cm<sup>2</sup>·sec·K)), 횡방향으로 85℃에서 2.5배(열전달계수 : 0.0015cal/cm<sup>2</sup>·sec·℃(0.0062J/cm<sup>2</sup>·sec·K)), 이어서 88℃에서 5%의 완화공정을 거치고, 다시 90℃에서 1.6배 연신하고(열전달계수 : 0.0016cal/cm<sup>2</sup>·sec·℃(0.0065J/cm<sup>2</sup>·sec·K)), 계속하여 75℃에서 5% 신장하면서 10초간 열처리를 하여, 두께 43 $\mu$ m의 열수축성 폴리에스테르계 수지필름을 얻었다.
- <124> 비교예 5
- <125> 실시예 3과 같은 중합방법에 의해, 테레프탈산 성분 100몰%와, 에틸렌글리콜 성분 68몰%, 네오펜틸 글루콜 성분 31몰%, 폴리테트라메틸렌글리콜(분자량 650)성분 1몰%로 이루어지는 공중합 폴리에스테르를 얻었다. 이 공중합 폴리에스테르는 고유점도 0.70dl/g이었다.
- <126> 이 폴리에스테르를 280℃에서 용융압출 후 급냉하여, 두께 195 $\mu$ m의 미연신필름을 얻었다. 그 미연신필름을 110℃에서 8초간 예열후(열전달계수 : 0.0011cal/cm<sup>2</sup>·sec·℃ (0.0045J/cm<sup>2</sup>·sec·K)), 횡방향으로 83℃에서 4.5배로 연신하고(열전달계수 : 0.0011cal/cm<sup>2</sup>·sec·℃ (0.0045J/cm<sup>2</sup>·sec·K)), 이어서 70℃에서 10초간 열처리를 하여 두께 43 $\mu$ m의 열수축성 폴리에스테르계 수지필름을 얻었다.
- <127> 비교예 6
- <128> 실시예 3과 같은 중합방법에 의해, 테레프탈산 성분 8몰%와, 2,6-나프탈렌 디카르복실산 성분 92몰%, 에틸렌글리콜 성분 90몰%, 1,4-부탄디올 성분 10몰%로 이루어지는 공중합 폴리에스테르를 얻었다. 이 공중합 폴리에스테르는 고유점도 0.68dl/g이었다.
- <129> 이 폴리에스테르를 280℃에서 용융압출 후 급냉하여, 두께 180 $\mu$ m의 미연신필름을 얻었다. 그 미연신필름을 105℃에서 8초간 예열후(열전달계수 : 0.0011cal/cm<sup>2</sup>·sec·℃ (0.0045J/cm<sup>2</sup>·sec·K)), 횡방향으로 90℃에서 2.3배(열전달계수 : 0.0011cal/cm<sup>2</sup>·sec·℃ (0.0045J/cm<sup>2</sup>·sec·K)), 다시 85℃에서 1.7배로 연신하고(열전달계수 : 0.0011cal/cm<sup>2</sup>·sec·℃ (0.0045J/cm<sup>2</sup>·sec·K)), 이어서 90℃에서 5% 신장하면서 15초간 열처리를 하여 두께 46 $\mu$ m의 열수축성 폴리에스테르계 수지필름을 얻었다.
- <130> 실시예 6
- <131> 실시예 3과 같은 중합방법에 의해, 테레프탈산 성분 78몰%, 이소프탈산 성분 22몰%와, 에틸렌글리콜 성분 81몰%, 부탄디올성분 18몰%, 폴리테트라 메틸렌 글리콜(분자량 650)성분 1몰%로 이루어지는 공중합 폴리에스테르를 얻었다. 이 공중합 폴리에스테르는 고유점도 0.67dl/g이었다.
- <132> 이 폴리에스테르를 280℃에서 용융압출 후 급냉하여, 두께 180 $\mu$ m의 미연신필름을 얻었다. 그 미연신필름을 90℃에서 8초간 예열후(열전달계수 : 0.0011cal/cm<sup>2</sup>·sec·℃ (0.0045J/cm<sup>2</sup>·sec·K)), 횡방향으로 80℃에서 1.6배(열전달계수 : 0.0015cal/cm<sup>2</sup>·sec·℃ (0.0062J/cm<sup>2</sup>·sec·K)), 다시 75℃에서 2.5배 연신하고(열전달계수 : 0.0014cal/cm<sup>2</sup>·sec·℃ (0.0060J/cm<sup>2</sup>·sec·K)), 이어서 60℃에서 10초간 열처리를 하여 두께 45 $\mu$ m의 열수축성 폴리에스테르계 수지필름을 얻었다.
- <133> 여기서, 다이머산은 유니케마사(Unichema Chemicals, Ltd)제 「프리폴 1009」 ("Prepol1009")를, 다이머디올로서는, 동아합성화학(주)사(Toagosei Chemical Industry Co., Ltd)제 「HP-1000」를 사용하였다.

**발명의 효과**

- <134> 본 발명의 열수축성 폴리에스테르계 필름은, 저온에서 고온까지의 폭넓은 온도영역, 특히 저온영역에 있어서 우수한 수축다듬질성을 가지며, 수축일률, 주름, 변형이 매우 적은 미려한 수축다듬질 외관을 얻을 수 있고, 또한 내균열성도 우수하여, 수축라벨, 캡시일, 수축포장 등의 용도에 적합하게 사용되는 것이다.