

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구  
국제사무국



(43) 국제공개일  
2012년 4월 26일 (26.04.2012)

PCT

(10) 국제공개번호  
WO 2012/053821 A2

- (51) 국제특허분류:  
C08J 5/18 (2006.01) C08L 67/02 (2006.01)  
C08G 63/12 (2006.01) G09F 3/00 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2011/007786
- (22) 국제출원일: 2011년 10월 19일 (19.10.2011)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:  
10-2010-0102544 2010년 10월 20일 (20.10.2010) KR
- (71) 출원인 (US을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): **에스케이씨 주식회사 (SKC CO., LTD.)** [KR/KR]; 경기도 수원시 장안구 정자동 633번지, 440-300 Gyeonggi-do (KR).
- (72) 발명자; 겸
- (75) 발명자/출원인 (US에 한하여): **김성도 (KIM, Seong Do)** [KR/KR]; 경기도 수원시 장안구 천천동 514비단마을 영풍아파트 721동 703호, 440-330 Gyeonggi-do (KR). **오탈병 (OH, Taeyoung)** [KR/KR]; 경기도 수원시 장안구 천천동 신명아파트 754동 1505호, 440-732 Gyeonggi-do (KR).
- (74) 대리인: **제일특허법인 (FIRSTLAW P.C.)**; 서울시 서초구 양재동 275-7 트러스트타워, 137-739 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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

- 국제조사보고서 없이 공개하며 보고서 접수 후 이를 별도 공개함 (규칙 48.2(g))



WO 2012/053821 A2

(54) Title: HEAT-SHRINKABLE POLYESTER FILM

(54) 발명의 명칭 : 열수축성 폴리에스터 필름

(57) Abstract: The invention relates to a heat-shrinkable polyester film, having a heat shrinkage initiation temperature of 60°C or lower, a glass transition temperature of 77°C or lower, and a heat shrinkage of 2% or higher at a temperature of 60°C. The glass transition temperature and heat shrinkage initiation temperature of the heat-shrinkable polyester film of the present invention are lower than those of existing polyester films, and therefore may be suitable for use as a label for an HDPE container or the like.

(57) 요약서: 열수축 개시 온도가 60 °C 이하이고 유리전이온도가 77°C 이하이며 60°C에서의 열수축률이 2% 이상인 열수축성 폴리에스터 필름은, 기존보다 유리전이온도 및 열수축 개시 온도가 낮아서 HDPE 용기 등에 대한 라벨 용도로 적합하다.

## 열수축성 폴리에스터 필름

### 기술분야

- 5           본 발명은 외부 포장재 등으로 사용되는 열수축성 폴리에스터 필름에 관한 것으로서, 특히 고밀도 폴리에틸렌(HDPE) 용기에 대한 라벨 용도로 적합한 열수축성 폴리에스터 필름에 관한 것이다.

### 배경기술

10

유리병이나 플라스틱병에 그 명칭 및 내용물에 대한 정보 등을 표기하기 위하여 다양한 라벨이 사용되고 있다. 종래에는 종이 라벨을 풀로 부착시켜 많이 사용하였으나, 최근에는 소비자의 시선을 유도하기 위하여 다양한 인쇄를 실시하거나, 많은 정보를 기입하기 위하여 전면 라벨  
15 (full wrapping)을 사용하기 때문에, 열수축성 필름이 각광을 받고 있다.

열수축성 필름이란 연신 배향 후 일정한 온도 이상에서 다시 연신 전의 형태로 수축되려고 하는 특성을 이용하여 다양한 형태의 용기를 포장하는 데 사용되는 필름을 말한다.

고밀도 폴리에틸렌(HDPE) 용기는 주로 생활용품(샴푸, 로션 등)에  
20 사용되며, HDPE의 특성상 다른 물질에 비해 열팽창 계수가 높고 특히 50℃부터 팽창되는 특징이 있다. 이러한 HDPE의 특성 때문에 70℃부터 수축이 시작되는 기존의 폴리에스터계 열수축 필름을 사용했을 경우, 수축 터널에서 열수축 필름이 수축되기 전에 HDPE 용기가 먼저 팽창을 시작하므로 열수축 필름은 팽창된 HDPE 용기에 맞추어 라벨링이 된다.  
25 그러나 라벨링 후 HDPE 용기의 온도가 상온에 도달하게 되면 HDPE 용기는 다시 수축하고, 결과적으로 열수축 필름은 HDPE 용기에 밀착되지

못하고 느슨(loose)해지게 된다.

이에, HDPE 등의 용기에 적용시 밀착성이 우수한 새로운 열수축성 폴리에스터 필름이 요구되고 있다.

## 5 발명의 요약

본 발명의 목적은, 고밀도 폴리에틸렌(HDPE) 용기 등에 대한 라벨 용도로 적합한 열수축성 폴리에스터 필름을 제공하는 것이다.

상기 목적에 따라, 본 발명은 열수축 개시 온도가 60℃ 이하이고, 유리전이온도(Tg)가 77℃ 이하이며, 60℃에서의 열수축률이 2% 이상인, 열수축성 폴리에스터 필름을 제공한다.

상기 열수축성 폴리에스터 필름은, 65℃에서의 열수축률이 15% 이상이고, 70℃에서의 열수축률이 42% 이상이며, 80℃에서의 열수축률이 70% 이상인 것이 바람직하다.

이와 같은 열수축성 폴리에스터 필름은 1종의 2가산(diacid) 성분과 3종의 디올(diol) 성분이 랜덤 공중합되어 이루어질 수 있다.

또한, 상기 다른 목적에 따라 본 발명은 상기 열수축성 폴리에스터 필름으로 이루어진 용기 라벨을 제공한다.

본 발명의 열수축성 폴리에스터 필름은, 기존보다 유리전이온도(Tg)가 낮아서 열수축 개시 온도가 60℃ 이하이므로, HDPE 용기 등의 라벨용도로 적합하다.

## 발명의 상세한 내용

이하, 본 발명을 더욱 구체적으로 설명한다.

본 발명에 따르는 열수축성 폴리에스터 필름은, 1종의 2가산 성분

과 3종의 디올 성분이 랜덤 공중합되어 이루어질 수 있다.

본 발명의 바람직한 일 실시예에 따르면,

상기 2가산 성분으로서 A1) 테레프탈산과 디메틸테레프탈레이트

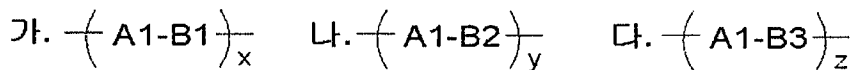
5 중 하나; 및

상기 디올 성분으로서 B1) 에틸렌글리콜, B2) 네오펜틸글리콜과 사이클로헥산디메탄올 중 하나, 및 B3) 주쇄 축에 탄소수가 3개 이상인 선형 디올 성분이 랜덤 공중합되어 이루어질 수 있다.

이 때, 상기 디올 성분 중 B3) 성분은, 디에틸렌글리콜, 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올 및 1,5-펜탄디올로 이루어진 군으로부터 선택된 것이 바람직하다.

또한, 상기 디올 성분 중의 B1) 내지 B3)의 함량이, B1) 60~90mol%, B2) 5~30mol%, 및 B3) 1~20mol%인 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는, B1) 60~85mol%, B2) 10~25mol%, 및 B3) 1~15mol%  
15 인 것이 좋다.

그 결과 필름을 이루는 고분자는 하기 가 내지 다의 반복단위를 포함하는 랜덤 공중합체의 구조를 가질 수 있다:



20 상기 식에서, x, y 및 z는 각 단위체의 반복수이다.

이와 같은 조성을 가지는 본 발명의 필름은, 열수축 개시 온도가 60°C 이하이며, 예를 들어 55°C 내지 60°C인 것이 좋다.

이는 필름의 유리전이온도(Tg)가 종래(약 78~80°C)보다 낮기 때  
25 문인데, 본 발명의 필름의 유리전이온도는 77°C 이하이며, 예를 들어 70°C 내지 77°C, 더욱 바람직하게는 70°C 내지 75°C을 가질 수 있다.

그 결과 본 발명의 필름은 종래와는 다른 열수축률을 나타내는데, 구체적으로, 수조에서 10초간 열처리했을 때 주수축 방향에 대한 열수축률이, 60℃에서 2% 이상, 65℃에서 15% 이상, 70℃에서 42% 이상 및 80℃에서 70% 이상인 것이 바람직하다. 더욱 바람직하게는 상기 열수축률이 60℃에서 2~10%, 65℃에서 15~40%, 70℃에서 42~60%, 및 80℃에서 70~75% 인 것이 좋다.

본 발명의 열수축성 폴리에스터 필름은, (a) 1종의 2가산과 3종의 디올을 혼합 및 중합 반응시켜 랜덤 공중합 수지를 얻는 단계; (b) 상기 공중합 수지를 용융시키고 압출시켜 미연신 시트를 얻는 단계; 및 (c) 상기 미연신 시트를 주수축 방향으로 연신하고 열고정시키는 단계를 포함하는 방법에 의해 제조될 수 있다.

상기 단계 (b)에서 용융 압출온도는 260℃ 내지 285℃인 것이 바람직하다.

또한, 상기 단계 (c)에서 연신비는 3.5배 내지 4.5배이며, 열고정온도는 65℃ 내지 95℃인 것이 바람직하다.

이렇게 제조된 필름의 두께는, 20 $\mu$ m 내지 90 $\mu$ m인 것이 바람직하다.

본 발명은 또한 본 발명의 열수축성 폴리에스터 필름으로 이루어진 용기 라벨을 제공한다.

상기 용기 라벨은, 고밀도 폴리에틸렌(HDPE) 용기에 대한 라벨 용도로 사용되는 것이 바람직하다. 이 경우, 수축 개시 온도가 종래보다 낮아서, HDPE 용기 등에 라벨링시 HDPE 용기가 완전히 팽창되기 이전에 열수축되어 용기에 라벨링되므로, 라벨링 후 상온에서 HDPE 용기가 수축하더라도 라벨의 밀착성을 유지할 수 있다.

이하, 본 발명을 실시예에 의해 보다 상세히 설명한다. 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

5 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 및 2: 열수축성 폴리에스터 필름의 제조

하기 표 1에 기재되어 있는 바와 같이 조성을 변화시키면서 각각의 공중합 폴리에스터 수지를 제조한 뒤, 이를 용융 압출하고 주수축 방향으로 연신 및 열고정시켜, 두께 40 $\mu$ m의 열수축성 폴리에스터 필름을 각각 제조하였다. 이 때, 중합 반응 조건 및 기타 공정 조건은, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상적으로 사용되며 잘 알려진 폴리에스터 필름의 표준 제법을 따랐다.

표 1

조 성 (mol%)		실시예1	실시예2	실시예3	비교예1	비교예2
2가산	TPA	100	100	100	100	100
디올	EG	80	75	70	80	75
	NPG	15	15	-	20	-
	CHDM	-	-	20	-	25
	DEG	5	-	10	-	-
	1,4-BDO	-	10	-	-	-
TPA: 테레프탈산, EG: 에틸렌글리콜, NPG: 네오펜틸글리콜, DEG: 디에틸렌글리콜, 1,4-BDO: 1,4-부탄디올, CHDM: 1,4-사이클로헥산디메탄올						

상기 실시예 및 비교예에서 제조된 필름에 대해 다음과 같은 시험 방법에 의하여 평가하여 하기 표 2에 나타내었다.

**시험예 1: 열수축률**

5

시료를 측정하고자 하는 방향으로 길이 300mm 및 그의 수직 방향으로 폭이 15mm가 되도록 시료를 재단한 후 측정하고자 하는 온도를 유지하는 항온 수조에서 10초간 열처리 후 길이를 이용하여 아래와 같은 식으로 계산하였다:

10 수축률(%) = [ (300-열처리 후의 잔여 시료의 길이(mm)) / 300 ] x 100

**시험예 2: HDPE 용기의 불량률 (라벨링성 평가)**

상기 실시예 및 비교예에서 제조된 각각의 필름에 대해 100개의 HDPE 용기에 라벨링한 뒤 손으로 밀었을 때 느슨해져서 라벨이 접힐 경우 불량으로 처리하여, 100개 중 불량 라벨링 용기의 수를 백분율로 표시하였으며, 이를 토대로 다음과 같이 평가하였다.

양호: 불량률 5% 미만

불량: 불량률 5% 이상

20

**시험예 3: 유리전이온도(Tg)**

시차주사열량계(differential scanning calorimetry, Q100, TA사)를 이용하여 각각의 필름의 유리전이온도를 측정하였다.

25

표 2

분석 항목		실시예1	실시예2	실시예3	비교예1	비교예2
열수축률 (%)	60℃	2	5	5	0	0
	65℃	23	36	30	0	0
	70℃	45	50	48	25	20
	80℃	72	73	73	72	72
	90℃	75.5	75.5	75.5	75.5	75.5
	100℃	76.7	76.7	76.7	76.7	76.7
용기 불량률 (%)		3	1	1	90	90
라벨링성 평가		양호	양호	양호	불량	불량
Tg(℃)		75	72	72	79	84

상기 표 2에서 알 수 있듯이, 본 발명에 따르는 실시예의 열수축성 폴리에스터 필름은 수축 개시 온도가 60℃ 이하이므로 HDPE 용기에 대한 라벨링 후에도 밀착성을 유지하는 반면, 본 발명의 범위를 벗어나는 비교예의 필름은 수축 개시 온도가 높아서 라벨링 후에 느슨해지는 것을 알 수 있다.

이상, 본 발명을 상기 실시예를 중심으로 하여 설명하였으나 이는 예시에 지나지 아니하며, 본 발명은 본 발명의 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 자명한 다양한 변형 및 균등한 기타의 실시예를 이하에 첨부한 청구범위 내에서 수행할 수 있다는 사실을 이해하여야 한다.

### 특허청구범위

1. 열수축 개시 온도가 60°C 이하이고, 유리전이온도(Tg)가 77°C 이하이며, 60°C에서의 열수축률이 2% 이상인, 열수축성 폴리에스터 필름.
2. 제1항에 있어서,  
상기 열수축성 폴리에스터 필름은, 65°C에서의 열수축률이 15% 이상이고, 70°C에서의 열수축률이 42% 이상이며, 80°C에서의 열수축률이 70% 이상인 것을 특징으로 하는, 열수축성 폴리에스터 필름.
3. 제1항에 있어서,  
상기 열수축성 폴리에스터 필름은, 1종의 2가산(diacid) 성분과 3종의 디올(diol) 성분이 랜덤 공중합되어 이루어지는 것을 특징으로 하는, 열수축성 폴리에스터 필름.
4. 제1항에 있어서,  
상기 열수축 개시 온도가 55°C 내지 60°C이고, 유리전이온도(Tg)가 70°C 내지 77°C이며, 하기와 같은 열수축 특성을 가지는 것을 특징으로 하는, 열수축성 폴리에스터 필름:  
60°C 열수축률: 2% 내지 10%;  
65°C 열수축률: 15% 내지 40%;  
70°C 열수축률: 42% 내지 60%; 및  
80°C 열수축률: 70% 내지 75%.
5. 제3항에 있어서,  
상기 열수축성 폴리에스터 필름은,

상기 2가산 성분으로서 A1) 테레프탈산과 디메틸테레프탈레이트 중 하나; 및

상기 디올 성분으로서 B1) 에틸렌글리콜, B2) 네오펜틸글리콜과 사이클로헥산디메탄올 중 하나, 및 B3) 주쇄 축에 탄소수가 3개 이상인 선형 디올 성분이 랜덤 공중합되어 이루어진 것을 특징으로 하는, 열수축성 폴리에스터 필름.

6. 제5항에 있어서,  
상기 디올 성분 중의 B3) 성분이, 디에틸렌글리콜, 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올 및 1,5-펜탄디올로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는, 열수축성 폴리에스터 필름.
7. 제5항에 있어서,  
상기 디올 성분 중의 B1) 내지 B3)의 함량이, B1) 60~90mol%, B2) 5~30mol%, 및 B3) 1~20mol%인 것을 특징으로 하는, 열수축성 폴리에스터 필름.
8. 제5항에 있어서,  
상기 디올 성분 중의 B1) 내지 B3)의 함량이, B1) 60~85mol%, B2) 10~25mol%, 및 B3) 1~15mol%인 것을 특징으로 하는, 열수축성 폴리에스터 필름.
9. 제1항에 있어서,  
상기 열수축성 폴리에스터 필름은, 주수축 방향으로 1축 연신된 필름인 것을 특징으로 하는, 열수축성 폴리에스터 필름.

10. 제1항에 따른 열수축성 폴리에스터 필름으로 이루어진 용기 라벨.
11. 제10항에 있어서,  
상기 용기 라벨은, 고밀도 폴리에틸렌(HDPE) 용기에 대한 라벨인  
것을 특징으로 하는, 용기 라벨.