

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(43) 국제공개일
2011년 5월 19일 (19.05.2011)

PCT

(10) 국제공개번호
WO 2011/059252 A2

- (51) 국제특허분류: 미분류
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2010/007981
- (22) 국제출원일: 2010년 11월 12일 (12.11.2010)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2009-0109610 2009년 11월 13일 (13.11.2009) KR
- (71) 출원인 (US 을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): **에스케이케미칼 주식회사 (SK CHEMICALS CO., LTD.)** [KR/KR]; 경기도 수원시 장안구 정자1동 600번지, 440-745 Gyeonggi-Do (KR).
- (72) 발명자: **김**
- (75) 발명자/출원인 (US 에 한하여): **이명렬 (LEE, Roy)** [KR/KR]; 서울 강동구 명일1동 엘지아파트 101-2105, 134-071 Seoul (KR). **김종량 (KIM, Jong-Ryang)** [KR/KR]; 경기도 수원시 권선구 금곡동 LG빌리지아파트 201-1901, 441-704 Gyeonggi-Do (KR). **윤원재 (YOON, Won-Jae)** [KR/KR]; 서울 강남구 도곡2동 도곡텍슬아파트 102-1201, 135-272 Seoul (KR).
- (74) 대리인: **이상현 (LEE, Sang-Hun)**; 서울 강남구 역삼동 739-5 영원빌딩 503호 한누리특허사무소, 135-924 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, RO, RS, RU, 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, 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).

규칙 4.17에 의한 선언서:

— 특허출원 및 특허를 받을 수 있는 출원인의 자격에 관한 선언 (규칙 4.17(ii))

공개:

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



WO 2011/059252 A2

(54) Title: COPOLYMERIZED POLYESTER HEAT SHRINKABLE FILM

(54) 발명의 명칭 : 공중합 폴리에스테르 열 수축 필름

(57) Abstract: Disclosed is a copolymerized polyester heat shrinkable film capable of being used as a label, a cap seal or direct packaging, and the like, for various kinds of containers. The heat shrinkable copolymerized polyester film comprises a copolymerized polyester resin prepared by copolymerizing an acid component which includes terephthalic acid and a diol component comprising isosorbide and ethylene glycol, wherein the resin has a repeated structure of an acid moiety derived from the acid component and a diol moiety derived from the diol component. The heat shrinkable copolymerized polyester film has a shrinkage initiation temperature of 60 °C or more, a maximum heat shrinkage less than 2% at 60-70 °C, and a maximum heat shrinkage of 50-90% at 90-100 °C.

(57) 요약서: 각종 용기의 라벨, 캡셀 또는 직접 포장 등의 용도로 사용 가능한, 공중합 폴리에스테르 열 수축 필름이 개시된다. 상기 공중합 폴리에스테르 열 수축 필름은, 테레프탈산을 포함하는 산 성분 및 아이소소바이트 및 에틸렌글리콜을 포함하는 디올 성분이 공중합되어, 상기 산 성분으로부터 유도된 산 부분 및 디올 성분으로부터 유도된 디올 부분이 반복되는 구조를 가지는 공중합 폴리에스테르 수지로 이루어지며, 수축개시온도가 60°C 이상이고, 60 내지 70°C에서의 최대 열 수축률이 2% 미만이며, 90 내지 100°C에서의 최대 열 수축률이 50 내지 90%인 것이다.

명세서

발명의 명칭: 공중합 폴리에스테르 열 수축 필름

기술분야

[1] 본 발명은 공중합 폴리에스테르 열 수축 필름에 관한 것으로, 보다 상세하게는, 각종 용기의 라벨, 캡실 또는 직접 포장 등의 용도로 사용 가능한 공중합 폴리에스테르 열 수축 필름에 관한 것이다.

[2]

배경기술

[3] 열 수축성 플라스틱 제품은 가열 시 수축하는 성질을 이용하여 수축 포장, 수축 라벨 등의 필름 용도에 넓게 사용된다. 그 중에서 폴리염화비닐(poly vinyl chloride: PVC), 폴리스티렌(polystyrene), 폴리에스테르(polyester)계 플라스틱 필름 등이 각종 용기 등의 라벨, 캡실(cap seal) 또는 직접 포장 등의 목적으로 사용되어 왔다.

[4] 그러나, 상기 폴리염화비닐로 이루어진 필름은 소각 시에 염화수소 가스 및 다이옥신의 원인이 되는 물질 등이 나오는 등, 환경적으로 규제대상이 되고 있고, 상기 필름을 PET(poly ethylene terephthalate) 용기 등의 수축 라벨로서 이용할 경우, 상기 용기를 재활용하기 위해서는 수거 시 라벨과 용기를 분리해야 하는 번거로움이 있다.

[5] 또한, 상기 폴리스티렌계 필름은 수축 공정에 따른 작업안정성이 좋고 제품의 외관이 양호하나, 내화학성이 좋지 않아, 인쇄할 때에는 특수한 조성의 잉크를 사용해야만 한다. 더군다나, 상온에서의 보관안정성이 부족하여 저절로 수축되는 등 치수가 변형되는 단점이 있다.

[6]

[7] 상기 환경성, 내화학성 등에 문제가 없는, 폴리에스테르 수지로 이루어진 필름은 상기 두 원료로 이루어진 필름을 대체할 수 있는 열 수축 필름이며, PET 용기의 사용량이 증가함에 따라, 재활용 시 별도의 라벨 분리 공정이 필요 없는 폴리에스테르 필름으로 제조된 수축 라벨의 사용량이 증가하는 추세이다.

[8] 그러나, 종래의 열 수축 폴리에스테르 필름은 낮은 내열도로 인해 새로운 개선이 요구되고 있다. 특히, 상기 열 수축 폴리에스테르 필름으로 제조된 수축 라벨을 사용한 용기에 고온(60 내지 70°C)의 음료를 주입하는 등, 상기 용기가 열에 노출 될 경우, 수축 라벨에 수축 및 변형이 발생하게 되고, 그 결과 의도된 라벨의 형태와는 다르게 비뚤어지는 등의 문제가 발생할 우려가 있다.

[9]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[10] 따라서, 본 발명의 목적은, 일정 온도(60 내지 70°C)에서의 내열도를

향상시킨(열 수축률을 감소시킨) 공중합 폴리에스테르 열 수축 필름을 제공하는 것이다.

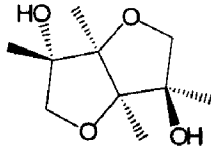
[11]

과제 해결 수단

[12] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은, 테레프탈산을 포함하는 산 성분(acid component) 및 하기 화학식 1로 표시되는 아이소소바이드 및 에틸렌글리콜을 포함하는 디올 성분(diols component)이 공중합되어, 상기 산 성분으로부터 유도된 산 부분(acid moiety) 및 디올 성분으로부터 유도된 디올 부분(diols moiety)이 반복되는 구조를 가지는 공중합 폴리에스테르 수지로 이루어지며, 수축개시온도가 60°C 이상이고, 60 내지 70°C에서의 최대 열 수축률이 2% 미만이며, 90 내지 100°C에서의 최대 열 수축률이 50 내지 90%인 공중합 폴리에스테르 열 수축 필름을 제공한다.

[13] [화학식 1]

[14]



[15]

발명의 효과

[16] 본 발명에 따른 공중합 폴리에스테르 열 수축 필름은 내열도를 증대시킴으로써, 이를 이용하여 만든 열 수축 라벨에 90 내지 100°C의 열을 가하여 수축시킴으로써, 병에 라벨을 입힌 후, 고온(60 내지 70°C)의 음료를 병에 주입하여도, 형성된 라벨의 변형 및 수축이 방지되는 것이다. 따라서, 상기 공중합 폴리에스테르 열 수축 필름은 각종 용기의 라벨, 캡실 또는 직접 포장 등의 용도로 유용하다.

[17]

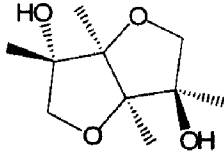
발명의 실시를 위한 최선의 형태

[18] 이하, 본 발명을 상세히 설명하면 다음과 같다.

[19] 본 발명에 따른 공중합 폴리에스테르 열 수축 필름은, 테레프탈산을 포함하는 산 성분(acid component) 및 하기 화학식 1로 표시되는 아이소소바이드 및 에틸렌글리콜을 포함하는 디올 성분(diols component)이 공중합되어, 상기 산 성분으로부터 유도된 산 부분(acid moiety) 및 디올 성분으로부터 유도된 디올 부분(diols moiety)이 반복되는 구조를 가지는 공중합 폴리에스테르 수지로 이루어진다.

[20] [화학식 1]

[21]



[22]

[23]

본 발명에 사용되는 산 성분(acid component)은, 주성분으로서 테레프탈산을 포함한다. 즉, 상기 산 성분은 전체 산 성분이 테레프탈산 성분이거나, 폴리에스테르 수지의 물성 개선을 위해, 테레프탈산 성분 외에, 탄소수 8 내지 14의 방향족 디카르복실산 성분 및 탄소수 4 내지 12의 지방족 디카르복실산 성분으로 이루어진 군으로부터 선택된 공중합 산 성분(공중합 모노머)을 일부 포함할 수 있다. 물성 개선을 위한 상기 공중합 산 성분의 함량은, 전체 산 성분에 대하여, 바람직하게는 0 내지 50몰%이고, 예를 들면, 0.1 내지 40몰%, 더욱 바람직하게는 1 내지 10몰%이다. 여기서, 상기 공중합 산 성분의 함량이 너무 작거나 많은 경우에는, 물성 개선의 효과가 불충분하거나, 폴리에스테르의 물성이 오히려 저하될 우려가 있다. 상기 탄소수 8 내지 14의 방향족 디카르복실산 성분은, 테레프탈산 성분을 제외한, 이소프탈산, 2,6-나프탈렌디카르복실산 등의 나프탈렌디카르복실산, 디페닐 디카르복실산 등 폴리에스테르 수지의 제조에 통상적으로 사용되는 방향족 디카르복실산 성분을 포함하며, 상기 탄소수 4 내지 12의 지방족 디카르복실산 성분은 1,4-사이클로헥산디카르복실산, 1,3-사이클로헥산디카르복실산 등의 사이클로헥산디카르복실산, 프탈산, 세바식산, 숙신산, 이소테실숙신산, 말레산, 푸마르산, 아디픽산, 글루타릭산, 아젤라이산 등 폴리에스테르 수지의 제조에 통상적으로 사용되는 선형, 가지형 또는 고리형 지방족 디카르복실산 성분을 포함한다. 상기 산 성분은 단독 또는 둘 이상이 배합된 형태로 사용될 수 있다. 본 명세서에 있어서, 테레프탈산 성분 등의 용어는 테레프탈산, 이의 알킬 에스테르(모노메틸, 모노에틸, 디메틸, 디에틸 또는 디부틸 에스테르 등 탄소수 1 내지 4의 저급 알킬 에스테르) 및/또는 이들의 산무수물(acid anhydride)을 포함하는 의미로 사용되며, 글리콜 성분과 반응하여, 테레프탈로일 부분(terephthaloyl moiety)을 형성한다. 또한, 본 명세서에 있어서, 산 부분(acid moiety) 및 디올 부분(diols moiety)은, 산 성분 및 디올 성분이 통상의 폴리에스테르 중합 반응될 때, 수소, 히드록시기 또는 알콕시기가 제거되고 남은 잔기(residue)를 말한다.

[24]

[25]

본 발명에 사용되는 디올 성분(diols component)은, 상기 화학식 1로 표시되는 아이소소바이드 및 에틸렌글리콜을 포함하며, 고분자의 성형성 또는 기타 물성을 개선하기 위하여, 선택적으로 1,4-사이클로헥산디메탄올을 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 디올 성분은, 상기 아이소소바이드 0.1 내지 60몰%,

바람직하게는 0.5 내지 40몰%, 더욱 바람직하게는 1 내지 30몰%, 가장 바람직하게는 5 내지 15몰%, 1,4-사이클로헥산디메탄올 0 내지 90몰%, 바람직하게는 10 내지 80몰%, 더욱 바람직하게는 15 내지 30몰%, 및 나머지 에틸렌글리콜을 포함한다. 상기 화학식 1로 표시되는 아이소소바이드의 함량이 전체 디올 성분 중 0.1몰% 미만이면, 열 수축 필름의 내열도가 향상되지 않을 우려가 있고, 60몰%를 초과하면, 과도한 내열도로 인하여, 열 수축 필름의 수축 공정 시 수축에 의한 성형이 충분하지 않을 우려가 있다. 상기 1,4-사이클로헥산디메탄올은 시스-, 트랜스-, 또는 두 이성체의 혼합물을 사용할 수 있으며, 상기 1,4-사이클로헥산디메탄올 사용 시 함량이 너무 적을 경우, 충격강도가 불충분할 우려가 있고, 함량이 너무 많을 경우, 상대적으로 아이소소바이드의 함량이 줄어들어 내열도가 저하될 우려가 있으며, 결정화에 따른 성형성 불량 발생할 우려가 있다.

- [26] 상기 디올 성분의 나머지 성분으로는 전체 디올 성분의 합이 100몰%가 되도록 에틸렌글리콜을 사용할 수 있으며, 필요에 따라, 하기 디올 성분을 하나 이상 추가하여 사용할 수 있다. 사용 가능한 추가 디올 성분으로는 프로판-1,2-디올, 2,2-메틸-1,3-프로판디올, 2-메틸-1,3-프로판디올, 2-디메틸-1,3-프로판디올, 2-메틸-2-에틸-1,3-프로판디올, 2-메틸-이소프로필-1,3-프로판디올, 2-메틸-2-n-프로필-1,3-프로판디올, 1,1-에틸-n-부틸-1,3-프로판디올, 2-n-프로필-2-n-부틸-1,3-프로판디올, 2,2-디-n-프로필-1,3-프로판디올, 2-에틸-n-프로필-1,3-프로판디올, 2-에틸-이소프로필-1,3-프로판디올, 2-메틸-n-부틸-1,3-프로판디올, 2,2-디에틸-1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 2,3-디메틸-1,4-부탄디올, 2-메틸-1,4-부탄디올, 2-에틸-1,4-부탄디올, 2,3,4-트리메틸-1,5-펜탄디올, 2-메틸-2-헥실-1,3-프로판디올, 2-부틸-2-에틸-1,3-프로판디올, 3-메틸-1,5-펜탄디올, 2-메틸-1,5-펜탄디올, 2-메틸-2-헥실-1,3-프로판디올, 2,3-디메틸-2,3-부탄디올, 1,6-헥산디올, 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로부탄디올, 디에틸렌글리콜(diethylene glycol), 트리에틸렌글리콜(triethylene glycol) 등의 폴리에틸렌글리콜(polyethylene glycol), 폴리프로필렌글리콜(polypropylene glycol), 폴리옥시테트라메틸렌글리콜(polyoxy tetra methylene glycol), 비스페놀(bisphenol) 화합물 또는 그 유도체의 알킬렌 옥사이드(alkylene oxide) 등의 에테르 글리콜(ether glycol) 또는 다이머 디올(dimer diol) 또는 이들의 혼합물 등이 있다. 상기 추가되는 디올 성분의 함량은 폴리에스테르 수지의 물성을 해치지 않는 범위에서 전체 디올 성분의 0.1 내지 20몰%, 바람직하게는 1 내지 10몰%가 되도록 사용할 수 있다.

[27]

- [28] 본 발명에 사용되는 공중합 폴리에스테르 수지는 에스테르화 반응(제1 단계) 및 중축합 반응(제2 단계)를 통해서 제조된다. 제1 단계인 에스테르화 반응은 배치(Batch)식 또는 연속식으로 수행할 수 있고, 각각의 원료(산 성분 및 디올

성분)는 별도로 투입할 수도 있으나 디올 성분에 산 성분을 슬러리 형태로 만들어 투입하는 것이 바람직하다.

[29]

[30]

상기 공중합 폴리에스테르 수지의 중합방법을 구체적으로 살펴보면, 1차적으로 테레프탈산 등의 산 성분에 대하여, 전체 디올 성분이 몰비로 1.05 내지 3.0이 되도록 투입하고, 200 내지 300°C, 바람직하게는 210 내지 290°C, 더욱 바람직하게는 230 내지 280°C 및 0.1 내지 3.0kg/cm², 바람직하게는 0.2 내지 3.0kg/cm²의 가압 압력 조건에서 에스테르화 반응을 실시한다. 여기서, 상기 디올 성분/산 성분 비율이 1.05 미만이면, 중합반응 시 미반응 산 성분이 잔류하여 수지의 투명성이 저하될 우려가 있고, 3.0을 초과할 경우 중합반응속도가 너무 느려서 수지의 생산성이 저하될 우려가 있다. 상기 에스테르화 반응시간(평균 체류시간)은 통상 100분 내지 20시간, 바람직하게는 2 내지 18시간 정도이며, 반응온도, 압력, 사용하는 산 성분 대비 디올 성분의 몰비에 따라 달라질 수 있다. 공중합 폴리에스테르 수지의 제조 과정을 에스테르화 반응(제1 단계) 및 중축합 반응(제2 단계)으로 구분할 경우, 에스테르화 반응에는 촉매가 필요하지 않으나, 반응시간 단축을 위하여 촉매를 투입할 수도 있다.

[31]

[32]

상기 에스테르화 반응(제1 단계)의 완료 후에는, 중축합 반응(제2 단계)이 실시되며, 상기 중축합 반응(제2 단계)의 개시 전에, 에스테르화 반응의 생성물에 중축합 촉매, 안정제, 정색제 등을 첨가할 수 있다. 상기 중축합 촉매로는, 통상의 티타늄, 게르마늄, 안티몬, 알루미늄, 주석계 화합물 등을 하나 이상 적절히 선택하여 사용할 수 있다. 상기 중축합 반응에 첨가되는 안정제로는, 일반적으로 인산, 트리메틸포스페이트, 트리에틸포스페이트 등의 인계 화합물을 사용할 수 있으며, 그 첨가량은 인 원소량을 기준으로 최종 폴리머의 중량 대비 10 내지 100ppm이다. 상기 안정제의 첨가량이 10ppm 미만이면 안정화 효과가 미흡하여, 폴리머의 색상이 노랗게 변할 우려가 있으며, 100ppm을 초과하면 원하는 고중합도의 폴리머를 얻지 못할 우려가 있다. 또한, 폴리머의 색상을 향상시키기 위해 첨가되는 정색제로는, 코발트 아세테이트, 코발트 프로피오네이트 등의 통상의 정색제를 예시할 수 있고, 필요에 따라, 유기화합물 정색제를 사용할 수도 있으며, 그 첨가량은 최종 폴리머 중량 대비 0 내지 100ppm이다. 일반적으로, 상기 중축합 반응은 260 내지 290°C, 바람직하게는 260 내지 280°C, 더욱 바람직하게는 265 내지 275°C 및 400 내지 0.1 mmHg의 감압 조건에서 수행된다. 상기 400 내지 0.1 mmHg의 감압 조건은 중축합 반응의 부산물인 글리콜을 제거하기 위한 것이다. 상기 중축합 반응은, 원하는 고유점도에 도달할 때까지 필요한 시간 동안, 예를 들면, 평균 체류시간 1 내지 20시간 동안 실시된다.

[33]

[34]

본 발명에 따른 공중합 폴리에스테르 열 수축 필름은 통상의 열 수축 필름제조

방법으로 제조할 수 있으며, 예를 들어, 압출 블로잉 또는 이축연신 압출기를 이용하여 압출하고, TD(Transverse Direction) 방향으로 1 내지 4배 연신하여 제조할 수 있다. 상기 제조방법에 의해 제조된 공중합 폴리에스테르 열 수축 필름의 두께는 통상 20 μ m 내지 1mm이다.

- [35] 상기 공중합 폴리에스테르 열 수축 필름은 수축개시온도가 60°C 이상, 바람직하게는 65 내지 90°C이고, 60 내지 70°C에서의 최대 열 수축률이 5% 미만, 바람직하게는 0 내지 2%이며, 90 내지 100°C에서의 최대 열 수축률이 50 내지 90%, 바람직하게는 60 내지 85%인 것이다. 상기 수축개시온도가 상기 범위를 벗어날 경우, 상온에서 필름의 변형이 발생할 우려가 있으며, 상기 60 내지 70°C에서의 최대 열 수축률이 상기 범위를 벗어날 경우, 상기 열 수축 필름으로 제조한 라벨을 사용한 용기 등에 고온(60 내지 70°C)의 음료수 등을 주입할 경우, 상기 라벨이 변형되거나 수축될 우려가 있다. 또한, 상기 90 내지 100°C에서의 최대 열 수축률이 상기 범위를 벗어날 경우, 상기 열 수축 필름을 충분히 성형(수축)하지 못하여, 용기 등의 라벨, 캡실 또는 직접 포장 등의 용도로 사용하지 못할 우려가 있다.

[36]

발명의 실시를 위한 형태

- [37] 이하, 구체적인 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명한다. 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것으로서, 본 발명이 하기 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[38]

- [39] 하기 실시예 및 비교예에서 물성의 평가 방법은 다음과 같다.

- [40] (1) 유리전이온도(Tg): 내열성을 평가하기 위한 것으로서, 열 수축 필름을 300°C에서 5분간 어닐링(Annealing)하고, 상온으로 냉각시킨 후, 승온 속도 10°C/min에서, 2차 스캔(2nd Scan) 시의 Tg 온도를 측정함. 티에이 인스트루먼트(TA instrument)사의 시차주사열량계(Differential Scanning Calorimetry) 이용.

[41]

- [42] (2) 열 수축률: 열 수축 필름을 10cm×10cm의 정방형으로 재단하고, 하기 표 1에 기재된 온도(65°C 및 95°C)의 온수 중에 무하중 상태로 10초간 침지시켜 열 수축시킨 다음, 25°C의 물속에 10초간 침지시킨 후, 시료의 세로 및 가로 방향 길이를 측정하고 하기 식에 따라 열 수축률을 산출.

- [43] 열 수축률(%) = $100 \times (\text{수축 전 길이} - \text{수축 후 길이}) / (\text{수축 전 길이})$

[44]

- [45] (3) 용융 비저항치(Si): 275°C로 용융시킨 열 수축 필름 안에 한 쌍의 전극판을 삽입하고, 120V의 전압을 가한 다음, 그 때의 전류를 측정하고 하기 식에 따라 용융 비저항치(Si, 단위: $\Omega \cdot \text{cm}$)를 산출.

[46] 용융 비저항치(Si) = (A/I)×(V/IO)

[47] (A: 전극의 면적(cm²), I: 전극간 거리(cm), V: 전압(V), IO: 전류(A))

[48]

[49] [제조예 1] 공중합 폴리에스테르 수지의 제조

[50] 산 성분으로서 테레프탈산 및 디올 성분으로서 1,4-사이클로헥산디메탄올 16몰%, 에틸렌글리콜 78몰% 및 아이소소바이드 6몰%를, 산 성분에 대하여, 전체 디올 성분이 몰비로 1.05 내지 3.0이 되도록, 교반기와 유출 콘덴서를 구비한 3L 반응기에 투입하고 혼합하면서, 온도를 서서히 255°C까지 끌어올려 에스테르화 반응시켰다. 이때, 발생하는 물은 계외로 유출시켰으며, 물의 발생, 유출이 종료되면 교반기와 냉각 콘덴서 및 진공 시스템이 부착된 중축합 반응기로 상기 반응물을 옮겼다. 상기 에스테르화 반응물에 촉매, 안정제, 정색제를 적정비율로 첨가한 후에 반응기 내부온도를 240°C에서 275°C까지 올리면서 압력을 1차로 상압에서 50mmHg까지 감압하며 40분간 저진공 반응으로 에틸렌글리콜을 빼내고, 다시 0.1mmHg까지 서서히 감압하여 고진공 하에서 원하는 고유점도가 될 때까지 중축합 반응시켜 공중합 폴리에스테르 수지를 제조하였다.

[51]

[52] [제조예 2] 공중합 폴리에스테르 수지의 제조

[53] 디올 성분으로서 1,4-사이클로헥산디메탄올 16몰%, 에틸렌글리콜 78몰% 및 아이소소바이드 6몰% 대신 1,4-사이클로헥산디메탄올 16몰%, 에틸렌글리콜 69몰% 및 아이소소바이드 15몰%를 사용한 것을 제외하고는 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 공중합 폴리에스테르 수지를 제조하였다.

[54]

[55] [제조예 3] 공중합 폴리에스테르 수지의 제조

[56] 디올 성분으로서 1,4-사이클로헥산디메탄올 16몰%, 에틸렌글리콜 78몰% 및 아이소소바이드 6몰% 대신 1,4-사이클로헥산디메탄올 16몰%, 에틸렌글리콜 60몰% 및 아이소소바이드 24몰%를 사용한 것을 제외하고는 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 공중합 폴리에스테르 수지를 제조하였다.

[57]

[58] [제조예 4] 공중합 폴리에스테르 수지의 제조

[59] 디올 성분으로서 1,4-사이클로헥산디메탄올 16몰%, 에틸렌글리콜 78몰% 및 아이소소바이드 6몰% 대신 에틸렌글리콜 76몰% 및 아이소소바이드 24몰%를 사용한 것을 제외하고는 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 공중합 폴리에스테르 수지를 제조하였다.

[60]

[61] [제조예 5] 공중합 폴리에스테르 수지의 제조

[62] 디올 성분으로서 1,4-사이클로헥산디메탄올 16몰%, 에틸렌글리콜 78몰% 및 아이소소바이드 6몰% 대신 1,4-사이클로헥산디메탄올 30몰% 및 에틸렌글리콜

70몰%를 사용한 것을 제외하고는 상기 제조에 1과 동일한 방법으로 공중합 폴리에스테르 수지를 제조하였다.

[63]

[64] [제조예 6] 공중합 폴리에스테르 수지의 제조

[65] 디올 성분으로서 1,4-사이클로헥산디메탄올 16몰%, 에틸렌글리콜 78몰% 및 아이소소바이드 6몰% 대신 1,4-사이클로헥산디메탄올 20몰%, 에틸렌글리콜 67몰% 및 디에틸렌글리콜 13몰%를 사용한 것을 제외하고는 상기 제조에 1과 동일한 방법으로 공중합 폴리에스테르 수지를 제조하였다.

[66]

[67] [제조예 7] 공중합 폴리에스테르 수지의 제조

[68] 디올 성분으로서 1,4-사이클로헥산디메탄올 16몰%, 에틸렌글리콜 78몰% 및 아이소소바이드 6몰% 대신 1,4-사이클로헥산디메탄올 10몰%, 에틸렌글리콜 25몰% 및 아이소소바이드 65몰%를 사용한 것을 제외하고는 상기 제조에 1과 동일한 방법으로 공중합 폴리에스테르 수지를 제조하였다.

[69]

[70] [실시에 1 내지 4 및 비교예 1 내지 4] 공중합 폴리에스테르 열 수축 필름 제조 및 평가

[71] 각각 상기 제조에 1 내지 4의 공중합 폴리에스테르 수지(실시에 1 내지 4), 상기 제조에 5 내지 7의 공중합 폴리에스테르 수지(비교예 1 내지 3) 및 폴리염화비닐(poly vinyl chloride: PVC) 수지(비교예 4)를 사용하여, 압출 블로잉 또는 이축연신 압출기를 이용하여 압출하고, TD(Transverse Direction) 방향으로 1 내지 4배 연신하는 필름 제조방법으로 열 수축 필름을 제조하였다. 제조된 열 수축 필름의 수축개시온도를 상기 (2)에 제시된 열 수축률 측정방법을 이용하여 측정하였으며(열 수축율 측정방법과 동일한 방식으로 샘플 측정 시 수축이 발생하는 온도를 측정), 전술한 방법을 사용하여, 유리전이온도, 열 수축률 및 용융 비저항치를 측정하고, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[72] 표 1

[Table 1]

	실시에 1	실시에 2	실시에 3	실시에 4	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4
유리전이온도 (T _g , °C)	85	95	103	102	80	71	120	65
수축개시온도 (°C)	73	79	85	84	65	62	108	50
최대 열 수축률 (at 65°C)	0%	0%	0%	0%	2%	5%	0%	5%
최대 열 수축률 (at 95°C)	81%	81%	80%	75%	79	78%	0%	65%
용융 비저항치 (×10 ⁸ Ω·cm)	0.13	0.14	0.12	0.14	0.12	0.13	0.11	0.16

[73]

[74] 상기 표 1로부터, 본 발명에 따른 공중합 폴리에스테르 열 수축 필름(실시에 1 내지 4)은, 유리전이온도가 85 내지 103°C로 내열성(내열도)이 우수하고, 수축개시온도가 73 내지 85°C로 높으며, 65°C에서의 최대 열 수축률이 0%이므로 본 발명의 열 수축 필름을 수축 라벨 등으로 사용할 경우, 고온(60 내지 70°C)의 음료 등에 의해서 라벨의 수축 및 변형이 일어나지 않음을 알 수 있다. 또한 95°C에서의 최대 열 수축률이 75 내지 81%로서, 열 수축 필름 성형(수축) 시 정상적으로 사용이 가능하며, 용융 비저항치가 0.12 내지 0.14로서, 통상의 열 수축 필름과 동일한 용융 비저항치 특성을 가짐을 알 수 있다. 반면, 아이소소바이드를 첨가하지 않은 폴리에스테르 열 수축 필름(비교예 1, 2 및 4)은 내열성(내열도)이 떨어지며, 65°C에서의 최대 열 수축률이 2% 이상으로 고온 음료에 의해 열 수축 필름이 수축 및 변형될 수 있으며, 아이소소바이드를 과량 첨가한 폴리에스테르 열 수축 필름(비교예 3)의 경우, 내열성(내열도)은 우수하지만, 열 수축 필름의 수축개시온도가 너무 높아 제품으로 성형하기가 곤란함을 알 수 있다.

[75]

산업상 이용가능성

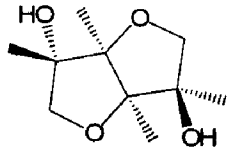
[76] 본 발명에 따른 공중합 폴리에스테르 열 수축 필름은, 각종 용기의 라벨, 캡실 또는 직접 포장 등의 용도로 사용되는 열 수축 필름으로서 유용하다.

청구범위

[청구항 1]

테레프탈산을 포함하는 산 성분 및 하기 화학식 1로 표시되는 아이소소바이드 및 에틸렌글리콜을 포함하는 디올 성분이 공중합되어, 상기 산 성분으로부터 유도된 산 부분 및 디올 성분으로부터 유도된 디올 부분이 반복되는 구조를 가지는 공중합 폴리에스테르 수지로 이루어지며, 수축개시온도가 60°C 이상이고, 60 내지 70°C에서의 최대 열 수축률이 2% 미만이며, 90 내지 100°C에서의 최대 열 수축률이 50 내지 90%인 공중합 폴리에스테르 열 수축 필름.

[화학식 1]



[청구항 2]

제1항에 있어서, 상기 디올 성분은, 상기 화학식 1로 표시되는 아이소소바이드 0.1 내지 60몰%, 1,4-사이클로헥산디메탄올 0 내지 90몰% 및 나머지 에틸렌글리콜을 포함하는 것인 공중합 폴리에스테르 열 수축 필름.

[청구항 3]

제1항에 있어서, 상기 열 수축 필름은 상기 공중합 폴리에스테르 수지를 압출 블로잉 또는 이축연신 압출기를 이용하여 압출하고, TD(Transverse Direction) 방향으로 1 내지 4배 연신하여 제조하는 것인 공중합 폴리에스테르 열 수축 필름.