(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년05월13일
(11) 등록번호 10-2252173
(24) 등록일자 2021년05월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 63/183 (2006.01) *B29C 61/06* (2006.01)
B65D 65/00 (2006.01) *C08J 5/18* (2006.01)
C08L 67/02 (2006.01) *G09F 3/04* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08G 63/183 (2013.01)
B29C 61/06 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-7033621
(22) 출원일자(국제) 2018년04월16일
심사청구일자 2020년08월28일
(85) 번역문제출일자 2019년11월14일
(65) 공개번호 10-2019-0137148
(43) 공개일자 2019년12월10일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2018/015652
(87) 국제공개번호 WO 2018/198845
국제공개일자 2018년11월01일
(30) 우선권주장
JP-P-2017-088278 2017년04월27일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
WO2017018345 A1*
JP2009235298 A
JP2011184690 A
KR100987065 B1
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
도요보 가부시키가이샤
일본 오사카후 오사카시 기타쿠 도지마하마 2쵸메 2반 8고
(72) 발명자
미나미 소이치로
일본국 후쿠이 츠루가시 도요쵸 10-24 도요보 가부시키가이샤 내
오하시 히데토
일본국 후쿠이 츠루가시 도요쵸 10-24 도요보 가부시키가이샤 내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
서종완

전체 청구항 수 : 총 4 항 심사관 : 윤종화

(54) 발명의 명칭 **열수축성 필름용 폴리에스테르 수지, 열수축성 필름, 열수축성 라벨 및 포장체**

(57) 요 약

본 발명은 열수축성 라벨 용도에 적합한 필름 특성을 부여할 수 있고, 또한 리사이클성도 우수한 열수축성 필름용 폴리에스테르 수지를 제공한다. 본 발명은 전체 폴리에스테르 수지 성분 중에 있어서, 디카르복실산 성분의 주성분을 테레프탈산으로 하고, 디올 성분의 주성분을 에틸렌글리콜로 하여, 모든 디올 성분을 100 몰%로 한 경우, 네오펜틸글리콜을 18~32 몰%, 디에틸렌글리콜을 8~16 몰% 함유하는 폴리에스테르 수지를 개시하며, (i)폴리에스테르 수지의 극한점도(IV)가 0.70~0.86 dℓ/g이고 ; (ii)폴리에스테르 수지의 카르복실 말단기 농도(AV)가 8~25 eq/t이며 ; (iii)폴리에스테르 수지의 L*a*b 표색계에 있어서의 컬러 b값이 1.0~12.0이다.

(52) CPC특허분류
B65D 65/00 (2013.01)
C08J 5/18 (2021.05)
C08L 67/02 (2013.01)
G09F 3/04 (2013.01)
C08J 2367/02 (2013.01)
C08L 2203/16 (2013.01)
(72) 발명자
하루타 마사유키
일본국 후쿠이 츠루가시 도요쵸 10-24 도요보 가부시키가이샤 내
이시마루 신타로
일본국 후쿠이 츠루가시 도요쵸 10-24 도요보 가부시키가이샤 내

명 세 서

청구범위

청구항 1

전체 폴리에스테르 수지 성분 중에 있어서, 디카르복실산 성분이 테레프탈산뿐이고, 디올 성분의 주성분을 에틸렌글리콜로 하여, 모든 디올 성분을 100 몰%로 한 경우, 네오펜틸글리콜을 18~32 몰%, 디에틸렌글리콜을 8~16 몰% 함유하는 폴리에스테르 수지로서, 아래의 (i) 내지 (iii)를 만족시키는 것을 특징으로 하는 열수축성 필름용 폴리에스테르 수지.

(i)폴리에스테르 수지의 극한점도(IV)가 0.70~0.86 dℓ/g이다.

(ii)폴리에스테르 수지의 카르복실 말단기 농도(AV)가 8~25 eq/t이다.

(iii)폴리에스테르 수지의 L*a*b 표색계에 있어서의 컬러 b값이 1.0~12.0이다.

청구항 2

제1항에 기재된 열수축성 필름용 폴리에스테르 수지를 함유하는 것을 특징으로 하는 열수축성 필름.

청구항 3

제2항에 기재된 열수축성 필름을 사용한 것을 특징으로 하는 열수축성 라벨.

청구항 4

제3항에 기재된 열수축성 라벨을 포장체 바깥둘레의 적어도 일부에 피복하여 열수축하도록 한 것을 특징으로 하는 포장체.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 열수축성 라벨 용도에 적합하고, 또한 리사이클성이 우수한 열수축성 폴리에스테르 수지, 그것을 사용한 열수축성 필름, 열수축성 라벨 및 포장체에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 최근 들어 유리병 또는 플라스틱병 등의 보호와 상품의 표시를 겸한 라벨 포장, 캡실, 집적포장 등의 용도로 내열성이 높고, 소각이 용이하며, 내용제성이 우수한 폴리에스테르계의 열수축성 필름이 수축 라벨로서 광범위하게 이용되고 있어, PET(폴리에틸렌테레프탈레이트)병 용기 등의 증대에 수반하여 사용량이 증가하고 있는 경향에 있다.

[0003] 지금까지 열수축성 폴리에스테르계 필름으로서는, 폭방향으로 크게 수축시키는 것이 널리 이용되고 있다. 또한, 수축 마무리성을 양호하게 하기 위해, 비수축방향인 길이방향의 수축률을 마이너스로 하는(소위, 가열에 의해 신장되는) 것도 알려져 있다(특허문헌 1 참조).

[0004] 열수축성 폴리에스테르계 필름에 있어서는, 다양한 용기에 대응할 수 있도록 수축률을 높게 한 것이 제안되어 있다(특허문헌 2, 3 참조). 그러나, 수축률을 높게 하면 상온에서 보관한 후(에이징 후)에 자연 수축률이 높아지고, 70℃에서 측정했을 때의 온탕 수축률이 저하된다고 하는 문제가 있다. 특허문헌 2에서는 이축 연신하는 생산방법을 채용하여, 이축 배향과 종연신 후의 냉각 강화를 행함으로써 자연 수축률을 향상시키고 있는데, 70℃에서 측정했을 때의 에이징 전후의 온탕 수축률에 대해서는 고려되어 있지 않다. 특허문헌 3에서는 자연 수축률을 향상시키려고 하고 있는데, 자연 수축률의 향상에 관한 기술적인 지견은 분명하지 않다. 또한 70℃ 수축률의 에이징 전후의 값에 대해서는 고려되어 있지 않다. 70℃ 수축률의 저하가 크면, 수축시킬 때의 초기 수축률이 상이하여 수축 마무리성이 나빠지는 문제가 있다. 특히 열전달 계수가 낮은 열풍을 사용한 수축장치에서는, 열풍에 의한 초기 수축률이 상이하면 마무리 시의 수축 부족, 라벨의 변형이 발생하여 바람직하지 않다.

[0005] 이러한 문제에 대해 출원인은 디카르복실산 성분의 주성분을 테레프탈산으로 하고, 디올 성분의 주성분을 에틸

렌글리콜로 하여, 네오펜틸글리콜, 디에틸렌글리콜을 특정량 포함하는 필름용 공중합 폴리에스테르 원료로서, 원료의 극한점도 및 용융점도를 특정 범위로 규정한 것을 제안하였다(특허문헌 4 참조). 이 공중합 폴리에스테르 원료는 필름 형성 시의 자연 수축률과 70℃에서 측정했을 때의 온탕 수축률의 문제를 저감시킬 수 있는데, PET와 비교하면 분해반응이 진행되기 쉽고, 내열성이 나쁘기 때문에, 리사이클성에 관하여 개선의 여지가 있었다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 일본국 특허공고 평5-33895호 공보

(특허문헌 0002) 일본국 특허 제4411556호 공보

(특허문헌 0003) 일본국 특허 제5249997호 공보

(특허문헌 0004) 일본국 특허출원 제2017-024183호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 이러한 종래 기술의 문제를 해소하기 위해 이루어진 것으로, 그 목적은 열수축성 라벨 용도에 적합한 필름 특성(주 수축방향으로 높은 열수축률을 갖고, 또한 에이징하더라도 자연 수축률과 수축률의 변화가 작음)을 부여할 수 있고, 또한 리사이클성도 우수한 열수축성 필름용 폴리에스테르 수지, 그것을 사용한 열수축성 필름, 열수축성 라벨 및 포장체를 제공하는 것에 있다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명자들은 이러한 목적을 달성하기 위해 예의 검토한 결과, 특허문헌 4와 같은 디올 성분으로서 에틸렌글리콜을 주성분으로서 포함하고, 추가로 네오펜틸글리콜과 디에틸렌글리콜을 특정량 포함하는 특정 조성으로 이루어지는 공중합 폴리에스테르 수지를 사용한 경우에, (i)제막 프로세스에서의 용융압출공정에 있어서 극한점도의 저하가 커져, 요구 강도를 확보할 수 없게 될 가능성이 있고, (ii)분해반응에 의해 필름의 누르스름함이 눈에 띄게 되어 품질면에서 문제가 발생하며, (iii)필름 끝을 재용융하여 회수 원료로 하는 리사이클공정에 있어서, 극한점도의 저하가 진행되기 때문에 필름 제막 시에 회수 원료를 높은 비율로 함유시키는 것이 불가능하여, 비용적으로 문제가 있는 등의 과제가 있는 것을 발견하였다. 그리고, 이들 과제를 해결하기 위해 추가로 예의 검토한 결과, 상기 특정 조성으로 이루어지는 공중합 폴리에스테르 수지에 있어서, 극한점도뿐 아니라 카르복실 말단기 농도와 컬러 b값도 특정 범위로 설정함으로써, 상기 과제를 해결하여, 필름 특성과 리사이클성 모두 우수한 열수축성 필름용 폴리에스테르 수지를 제공할 수 있는 것을 발견하고, 본 발명의 완성에 이르렀다.

[0009] 본 발명은 상기 지견을 토대로 완성된 것으로, 아래의 (1) 내지 (4)의 구성을 갖는 것이다.

[0010] (1)전체 폴리에스테르 수지 성분 중에 있어서, 디카르복실산 성분의 주성분을 테레프탈산으로 하고, 디올 성분의 주성분을 에틸렌글리콜로 하여, 모든 디올 성분을 100 몰%로 한 경우, 네오펜틸글리콜을 18~32 몰%, 디에틸렌글리콜을 8~16 몰% 함유하는 폴리에스테르 수지로서, 아래의 (i) 내지 (iii)를 만족시키는 것을 특징으로 하는 열수축성 필름용 폴리에스테르 수지.

[0011] (i)폴리에스테르 수지의 극한점도(IV)가 0.70~0.86 dℓ/g이다.

[0012] (ii)폴리에스테르 수지의 카르복실 말단기 농도(AV)가 8~25 eq/t이다.

[0013] (iii)폴리에스테르 수지의 L*a*b 표색계에 있어서의 컬러 b값이 1.0~12.0이다.

[0014] (2)(1)에 기재된 열수축성 필름용 폴리에스테르 수지를 함유하는 것을 특징으로 하는 열수축성 필름.

[0015] (3)(2)에 기재된 열수축성 필름을 사용한 것을 특징으로 하는 열수축성 라벨.

[0016] (4)(3)에 기재된 열수축성 라벨을 포장체 바깥둘레의 적어도 일부에 피복하여 열수축하도록 한 것을 특징으로

하는 포장체.

발명의 효과

[0017] 본 발명의 열수축성 필름은 높은 수축률을 가질 뿐 아니라, 에이징 후의 자연 수축률과 70℃에서 측정했을 때의 수축률의 저하가 작다. 이 때문에, 창고 등에서 장기 보관한 후에도 주 수축방향의 치수 변화가 작아, 필름 제품의 외관은 주름이나 느슨해짐 등이 적어 양호하기 때문에, 인쇄 등의 가공공정에서의 트러블을 적게 할 수 있다. 또한 인쇄가공 후, 실제로 열수축시켜서 라벨로 하는 공정에서, 에이징 전후의 70℃ 수축률의 저하가 작기 때문에, 에이징 전후의 필름을 사용해도 동일한 수축 조건에서 연속해서 공업적으로 안정하게 수축시키는 것이 가능하다.

[0018] 또한, 본 발명의 열수축성 필름은 높은 수축률을 가질 뿐 아니라, 수축응력이 낮다. 이 때문에, 얇은 두께의 용기에도 적합하여, 종래보다도 넓은 대상물을 포장하는 것이 가능한 열수축성 필름을 제공할 수 있다.

[0019] 본 발명의 열수축성 필름용 폴리에스테르 수지는 특정 조성으로 이루어지는 폴리에스테르 수지를 사용하여, 극한점도와 카르복실 말단기 농도를 특정 범위로 제어하고 있기 때문에, 열수축성 필름의 제막 시 물성 악화를 억제할 수 있고, 또한 한번 단재(端材)가 된 필름을 회수하여 재차 원료로서 사용하는 머티리얼 리사이클링 시에 높은 비율로 함유시킬 수 있다.

[0020] 또한, 본 발명의 열수축성 필름으로부터 얻어진 라벨로 포장된 포장체는 미려한 외관을 가질 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0021] 아래에 본 발명의 열수축성 필름 및 그것에 사용하는 폴리에스테르 수지에 대해서 상세하게 설명한다. 또한, 열수축성 필름의 제조방법은 나중에 상세하게 기술하겠으나, 열수축성 필름은 통상 롤 등을 사용하여 반송하고, 연신함으로써 얻어진다. 이때, 필름의 반송방향을 길이방향이라 칭하고, 상기 길이방향에 직교하는 방향을 필름 폭방향이라 칭한다. 따라서, 아래에서 나타내는 열수축성 필름의 폭방향이란 롤 폴림방향에 대해 수직인 방향이고, 필름 길이방향이란 롤의 폴림방향에 평행한 방향을 말한다.

[0022] 보다 고수축의 필름을 얻기 위한 수법의 하나로, 필름 중에서 비정질 성분이 될 수 있는 유닛을 구성하는 모노머 성분(이하, 간단하게 비정질 성분)량을 증대시킨다고 하는 수단이 있다. 종래의 가로 일축 연신법으로 얻어지는 필름의 경우, 비정질 성분량을 증대시킴으로써, 그것에 걸맞은 수축률의 증가가 확인되고 있었다. 그러나, 비정질 성분량을 단순히 늘리면 고수축이 가능하나, 에이징에 의해 자연 수축률의 증가, 70℃ 정도의 저온에서 측정하는 수축률이 저하되는 등의 불리함이 발생하는 것이 판명되었다. 또한 비정질 성분량을 늘리면 두께 불균일이 심해져, 필름 제품 롤의 외관을 손상시키는 것이 판명되었다. 이에 본 발명자들은 디에틸렌글리콜(이하, 간단하게「DEG」로도 표기한다.)에 주목하였다.

[0023] 디에틸렌글리콜이 많아지면, 내열성이 나빠져, 용융압출로 이물질의 토출이 증가하기 때문에 지금까지 적극적으로 사용되고 있지 않았다. 그러나 본 발명자들은 폴리에스테르 수지의 구성 유닛으로서 디에틸렌글리콜을 사용하면 필름 연신 시의 연신응력이 저하되고, 또한 에이징 후의 70℃ 정도의 저온에서 측정하는 수축률의 저하를 억제할 수 있는 것을 알 수 있었다.

[0024] 본 발명의 열수축성 필름용 폴리에스테르 수지는 에틸렌테레프탈레이트 유닛을 주성분으로 하는 것으로, 구체적으로는 전체 수지 성분 중에 있어서 디카르복실산 성분의 주성분으로서 테레프탈산을 사용하고, 디올 성분의 주성분으로서 에틸렌글리콜을 사용하는 것이다. 여기서, 디카르복실산 성분 또는 디올 성분에 있어서 주성분이란, 각 성분 중의 50 몰% 이상이 되는 것을 가리킨다. 보다 바람직하게는 60 몰% 이상이고, 더욱 바람직하게는 70 몰% 이상이다.

[0025] 본 발명의 폴리에스테르 수지를 구성하는 테레프탈산 이외의 다른 디카르복실산 성분으로서는, 이소프탈산, 오르토프탈산, 2,6-나프탈렌디카르복실산 등의 방향족 디카르복실산, 아디프산, 아젤라산, 세바스산, 데칸디카르복실산 등의 지방족 디카르복실산, 및 1,4-시클로헥산디카르복실산 등의 지환식 디카르복실산 등을 들 수 있다. 본 발명에 있어서는 테레프탈산 이외의 다른 디카르복실산 성분은 함유하지 않는 것이 바람직하다.

[0026] 여기서, 상기 「비정질 성분이 될 수 있는」이라는 용어의 해석에 대해서 상세하게 설명한다. 「비결정성 폴리머」란, 구체적으로는 DSC(시차 주사 열량 분석장치)에 있어서의 측정에서 융해에 의한 흡열 피크를 갖지 않는 경우를 가리킨다. 비결정성 폴리머는 실질적으로 결정화가 진행되어 있지 않아, 결정 상태를 취할 수 없거나, 결정화되어도 결정화도가 매우 낮은 것이다. 또한, 「결정성 폴리머」란 상기 「비결정성 폴리머」가 아닌 것,

즉, DSC 시차 주사 열량 분석장치에 있어서의 측정에서 융해에 의한 흡열 피크를 갖는 경우를 가리킨다. 결정성 폴리머는 폴리머가 승온하면 결정화될 수 있거나, 결정화 가능한 성질을 갖거나, 또는 이미 결정화되어 있는 것이다.

[0027] 일반적으로는, 모노머 유닛이 다수 결합한 상태인 폴리머에 대해서, 폴리머의 입체 규칙성이 낮고, 폴리머의 대칭성이 나쁘며, 폴리머의 측쇄가 크고, 폴리머의 분지가 많으며, 폴리머끼리의 분자간 응집력이 작은 등의 여러 조건을 갖는 경우, 비결정성 폴리머가 된다. 그러나 존재 상태에 따라서는, 결정화가 충분히 진행되어 결정성 폴리머가 되는 경우가 있다. 예를 들면 측쇄가 큰 폴리머라도, 폴리머가 단일의 모노머 유닛으로 구성되는 경우, 결정화가 충분히 진행되어 결정성이 될 수 있다. 이 때문에, 동일한 모노머 유닛이라도, 폴리머가 결정성이 되는 경우도 있는가 하면, 비결정성이 되는 경우도 있기 때문에, 상기에서는 「비정질 성분이 될 수 있는 모노머 유래의 유닛」이라는 표현을 사용하였다.

[0028] 여기서, 본 발명에 있어서 모노머 유닛이란, 하나의 다가 알코올 분자 및 하나의 다가 카르복실산 분자로부터 유도되는 폴리머를 구성하는 반복단위를 말한다.

[0029] 테레프탈산과 에틸렌글리콜로 이루어지는 모노머 유닛(에틸렌테레프탈레이트 유닛)이 폴리머를 구성하는 주된 모노머 유닛인 경우, 이소프탈산과 에틸렌글리콜로 이루어지는 모노머 유닛, 테레프탈산과 네오펜틸글리콜로 이루어지는 모노머 유닛, 테레프탈산과 1,4-시클로헥산디메탄올로 이루어지는 모노머 유닛, 이소프탈산과 부탄디올로 이루어지는 모노머 유닛 등을, 상기 비정질 성분이 될 수 있는 모노머 유래의 유닛으로서 들 수 있다.

[0030] 또한, 단관능 카르복실산(예를 들면 안식향산, 락트산, 글리콜산 등)과 3가 이상의 다가 카르복실산(예를 들면 트리멜리트산, 피로멜리트산 및 이들의 산무수물 등)을 폴리에스테르에 함유시키지 않는 것이 바람직하다. 이들 단관능 카르복실산, 다가 카르복실산을 함유하는 폴리에스테르를 사용하여 얻은 열수축성 필름으로는 필요한 고수축률을 달성하기 어려워진다.

[0031] 본 발명의 폴리에스테르를 구성하는 에틸렌글리콜 이외의 디올 성분으로서는, 1,3-프로판디올, 2,2-디에틸-1,3-프로판디올, 2-n-부틸-2-에틸-1,3-프로판디올, 2,2-이소프로필-1,3-프로판디올, 2,2-디-n-부틸-1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 헥산디올, 네오펜틸글리콜, 디에틸렌글리콜, 헥산디올 등의 지방족 디올, 1,4-시클로헥산디메탄올 등의 지환식 디올, 비스페놀 A 등의 방향족계 디올 등을 들 수 있다.

[0032] 본 발명의 열수축성 필름용 폴리에스테르 수지는 디올 성분으로서 네오펜틸글리콜을 포함하는 것이 필요하다. 네오펜틸글리콜은 모든 디올 성분을 100 몰%로 한 경우, 18 몰% 이상, 바람직하게는 19 몰% 이상, 보다 바람직하게는 20 몰% 이상이다. 또한, 네오펜틸글리콜은 모든 디올 성분을 100 몰%로 한 경우, 32 몰% 이하, 바람직하게는 30 몰% 이하, 보다 바람직하게는 29 몰% 이하, 더욱 바람직하게는 28 몰% 이하이다. 네오펜틸글리콜은 그 분지 구조에 의해 폴리머의 입체 규칙성을 낮추고, 비결정성도를 높이는 역할을 한다. 특히 네오펜틸글리콜의 양을 증가시키면 수축률이 증가하는 경향을 나타낸다. 네오펜틸글리콜의 양이 상기 범위 미만인 경우, 비정질 성분이 부족하기 때문에 목표로 하는 수축률이 미달이 되고, 상기 범위를 초과하면, 목표 수축률은 달성할 수 있으나 에이징 후의 수축률이 악화, 저온(70℃)에서의 수축률이 악화, 내열성이 현저히 악화되는 등의 문제가 발생한다.

[0033] 본 발명의 열수축성 필름용 폴리에스테르 수지는 디올 성분으로서 디에틸렌글리콜을 포함하는 것이 필요하다. 디에틸렌글리콜은 모든 디올 성분을 100 몰%로 한 경우, 8 몰% 이상, 바람직하게는 9 몰% 이상, 보다 바람직하게는 10 몰% 이상이다. 또한, 디에틸렌글리콜은 모든 디올 성분을 100 몰%로 한 경우, 16 몰% 이하, 바람직하게는 15 몰% 이하, 보다 바람직하게는 14 몰% 이하이다. 디에틸렌글리콜은 그의 장쇄 탄화수소 구조에 의해 폴리머에 유연성을 부여하는 역할을 갖는다. 이 디에틸렌글리콜을 네오펜틸글리콜과 조합시킴으로써 필름 연신 시의 연신응력이 저하되기 때문에, 저온(70℃)에서의 수축률의 악화가 억제되고, 에이징 후의 수축률의 악화도 억제된다. 디에틸렌글리콜의 양이 상기 범위 미만인 경우는, 상기 개선효과가 옅어 목표 품질 미달이 되고, 상기 범위를 초과하면, 상기 개선효과가 더 이상 나타나지 않게 되어, 내열성이 현저히 악화되거나, 필름의 누르스름함이 강해지는 등의 문제가 발생한다.

[0034] 또한, 폴리에스테르 수지에는 탄소수 8개 이상의 디올(예를 들면 옥탄디올 등), 또는 단관능 알코올(예를 들면 히드록시안식향산, 벤질알코올 등)이나 3가 이상의 다가 알코올(예를 들면 트리메틸올프로판, 트리메틸올에탄, 글리세린, 디글리세린 등)을 함유시키지 않는 것이 바람직하다. 이들 디올 또는 알코올을 함유하는 폴리에스테르 수지를 사용하여 얻은 열수축성 필름의 경우, 필요한 고수축률을 달성하기 어려워진다. 또한, 폴리에스테르 수지에는 트리에틸렌글리콜, 폴리에틸렌글리콜을 될 수 있는 한 함유시키지 않는 것도 바람직하다. 또한 폴리에

스테르 수지는 전체 폴리에스테르 수지 중에 있어서의 다가 알코올 성분 100 몰% 중 및 다가 카르복실산 성분 100 몰% 중(즉, 합계 200 몰% 중) 비정질 성분은 공중합하는 쪽이 바람직하다. 공중합함으로써 원료 편석의 우려가 없어져, 필름 원료 조성의 변동에 의한 필름 물성의 변화를 방지하는 것이 가능하다. 추가로 공중합함으로써 에스테르 교환이 진행됨으로써, 비정질량이 증가하여 주 수축방향의 수축률을 높게 하는 데 유리하다.

[0035] 본 발명의 열수축성 필름용 폴리에스테르 수지 중에는, 필요에 따라 각종 첨가제, 예를 들면 왁스류, 산화 방지제, 대전 방지제, 결정핵제, 감점제, 열안정제, 착색용 안료, 착색 방지제, 자외선 흡수제 등을 첨가할 수 있다.

[0036] 본 발명의 열수축성 필름용 폴리에스테르 수지 중에는, 필름의 작업성(미끄러짐성)을 양호하게 하는 윤활제로서의 미립자를 첨가하는 것이 바람직하다. 미립자로서는 임의의 것을 선택할 수 있는데, 예를 들면 무기계 미립자로서는 실리카, 알루미나, 이산화티탄, 탄산칼슘, 카올린, 황산바륨 등, 유기계 미립자로서는 예를 들면 아크릴계 수지 입자, 멜라민 수지 입자, 실리콘 수지 입자, 가교 폴리스티렌 입자 등을 들 수 있다. 미립자의 평균 입경은 0.05~3.0 ㎛의 범위 내(콜터 카운터로 측정한 경우)에서, 필요에 따라 적당히 선택할 수 있다. 예를 들면 실리카의 경우, 50 ppm 이상 3,000 ppm 이하면 미립자의 평균 입경을 상기 범위로 조정하는 것이 가능하다. 실리카의 함유량은 바람직하게는 200 ppm 이상이고, 더욱 바람직하게는 300 ppm 이상이다. 실리카의 함유량이 지나치게 많으면 투명성이 손상되기 때문에, 투명성을 필요로 하는 필름의 경우는 2,000 ppm 이하가 바람직하고, 1,500 ppm 이하가 더욱 바람직하다.

[0037] 열수축성 필름용 폴리에스테르 수지 중에 상기 입자를 배합하는 방법으로서는, 예를 들면 폴리에스테르 수지를 제조하는 임의의 단계에 있어서 첨가할 수 있는데, 에스테르화의 단계, 또는 에스테르 교환반응 종료 후, 중축합반응 개시 전의 단계에서 에틸렌글리콜 등에 분산시킨 슬러리로서 첨가하여, 중축합반응을 진행시키는 것이 바람직하다. 또한, 벤트 부착 혼련 압출기를 사용하여 에틸렌글리콜 또는 물 등에 분산시킨 입자의 슬러리와 폴리에스테르계 수지 원료를 블렌드하는 방법, 또는 혼련 압출기를 사용하여 건조시킨 입자와 폴리에스테르계 수지 원료를 블렌드하는 방법 등에 의해 행하는 것도 바람직하다.

[0038] 본 발명의 열수축성 필름에는 필름 표면의 접착성을 양호하게 하기 위해 코로나 처리, 코팅 처리나 화염 처리 등을 하는 것도 가능하다.

[0039] 다음으로, 본 발명의 폴리에스테르 수지 및 열수축성 필름의 특성을 설명한다.

[0040] 본 발명의 폴리에스테르 수지의 극한점도(IV)는 0.70~0.86 dℓ/g, 바람직하게는 0.70~0.84 dℓ/g인 것이 필요하다. 이 범위의 극한점도로서, 후술하는 용융압출 조건과 조합시킴으로써 열수축성 필름의 극한점도를 0.60~0.74 dℓ/g으로 조정하는 것이 가능해진다. 폴리에스테르 수지의 극한점도(IV)가 상기 범위 미만에서는, 수지의 점도가 낮아지기 때문에 제막 시의 드로우다운(drawdown)이 커져 제막 자체가 곤란해진다. 또한, 얻어지는 필름의 강도도 약해져 목표 품질을 달성할 수 없게 된다. 극한점도(IV)가 상기 범위를 초과하면, 용융중합에서는 분해반응도 평행하게 진행되어 점도 상승이 한계에 이른다. 또한, 중합장비의 교반능력의 측면에서 0.86 dℓ/g 정도가 상한이다. 본 발명의 폴리에스테르 수지는 결정화가 진행되기 어려운 비결정성 폴리머이기 때문에, 결정상태를 취할 수 없거나 또는 결정화되어도 결정화도가 매우 낮은 것으로부터, 융점(DSC 시차 주사 열량 분석장치에 있어서의 측정에서 융해에 의한 흡열 피크)이 명확하지 않다. 이 때문에 폴리에스테르 수지의 융점 이하의 온도에서 고상중축합(고상중합)하는 것이 곤란하여, 이러한 측면에서도 본 발명의 폴리에스테르 수지의 극한점도(IV)는 0.86 dℓ/g 정도가 상한이다.

[0041] 또한, 본 발명의 폴리에스테르 수지의 카르복실 말단기 농도(AV)는 8~25 eq/t, 바람직하게는 9~25 eq/t, 보다 바람직하게는 9~20 eq/t인 것이 필요하다. 본 발명의 폴리에스테르 수지를 200℃ 이상의 고온에서 압출하면, 가수분해, 열분해, 산화분해 등의 열화반응이 진행되어 중합도의 저하, 중량의 감소, 색조의 악화 등을 일으킨다. 그중에서도 수분(건조 후의 폴리에스테르 수지에 포함되는 약간의 수분, 제막공정, 머티리얼 리사이클링공정에서 접촉하는 약간의 수분도 포함)은 폴리에스테르 수지의 카르복실 말단기 농도(AV)의 프로톤을 반응촉매로 하여 가수분해를 진행시켜, 다른 열화반응보다도 현저한 속도로 분해를 진행시킨다. 이 때문에 본 발명의 폴리에스테르 수지의 카르복실 말단기 농도(AV)는 상기 범위 내로 할 필요가 있다. 카르복실 말단기 농도(AV)의 하한은 특별히 제한되지 않으나, 수지의 중축합반응에서의 분해반응의 측면에서 8 eq/t 정도가 하한이 된다. 또한, 카르복실 말단기 농도(AV)가 상기 범위를 초과하면, 극한점도(IV)가 상기 범위내라 하더라도 제막 용출 시에 분해반응이 촉진되기 때문에, 극한점도(IV)가 크게 저하되고, 제막 시의 드로우다운이 커져 제막 자체가 곤란해진다. 또한, 얻어지는 필름의 강도도 약해져 목표 품질을 달성할 수 없게 된다. 얻어진 필름의 카르복실 말단기 농도(AV)도 증가하기 때문에, 머티리얼 리사이클링으로부터 얻어진 회수 원료도 고AV가 되어, 높은 비율

로 회수 원료를 첨가할 수 없게 된다.

[0042] 또한, 본 발명의 폴리에스테르 수지의 L*a*B 표색계에 있어서의 컬러 b값은 1.0~12.0, 바람직하게는 2.0~11.0인 것이 필요하다. 컬러 b값이 상기 범위 미만인 경우, 얻어지는 필름의 푸르스름함이 강해지고, 상기 범위를 초과하면, 얻어지는 필름의 누르스름함이 강해진다. 이 때문에 회수 원료도 동일한 색감을 나타내, 높은 비율로 회수 원료를 첨가할 수 없게 된다.

[0043] 본 발명의 폴리에스테르 수지는 테레프탈산을 원료로 하는 직접 에스테르화반응과, 테레프탈산 성분으로서 디메틸테레프탈레이트를 원료로 하는 에스테르 교환반응 중 어느 방법으로도 생산할 수 있다.

[0044] 본 발명의 폴리에스테르 수지의 제조방법은 원료 공급 또는 폴리머의 압출 형태로부터 연속식과 회분식으로 분별되는데, 어느 방법으로도 생산할 수 있다. 본 발명에 있어서는 생산성과 제품품질의 높은 안정성으로부터, 연속적으로 원료를 공급하여 연속적으로 에스테르화반응, 더 나아가서는 거기에서 계속되는 중축합반응도 연속적으로 행하는 연속식이 바람직하다. 이들 중 어느 방식에 있어서도 에스테르화반응은 1단계로 행해도 되고, 또한 다단계로 나눠 행해도 된다. 용융 중축합반응도 1단계로 행해도 되고, 또한 다단계로 나눠 행해도 된다.

[0045] 본 발명의 폴리에스테르 수지의 중합방법의 일례는 다음과 같다. 테레프탈산을 주성분으로 하는 상기 디카르복실산 성분과, 에틸렌글리콜을 주성분으로 하는 상기 디올 성분에 네오펜틸글리콜, 디에틸렌글리콜을 원료 혼합조에서 혼합하여 슬러리를 조제한다. 이것을 에스테르화반응조에 공급하고, 에스테르화반응 온도는 통상 220~260℃, 바람직하게는 230~250℃에서, 반응캔 내의 압력은 통상 0.2~0.4 ㎫, 바람직하게는 0.25~0.35 ㎫에서, 통상 2~5시간, 바람직하게는 2.5~4시간 연속적으로 교반하에서 에스테르화반응을 진행시킨다. 얻어진 에스테르화반응 생성물(올리고머)을 중축합반응조에 이송하고, 중축합반응 온도는 통상 240~290℃, 바람직하게는 250~280℃, 더욱 바람직하게는 260℃~275℃에서, 반응캔 내의 최종적인 진공도는 통상 10 ㎪ 이하, 바람직하게는 5 ㎪ 이하, 더욱 바람직하게는 1 ㎪ 이하에서, 통상 5시간 이내, 바람직하게는 4시간 이내, 더욱 바람직하게는 3시간 이내, 교반하에서 중축합반응을 진행시킴으로써, 목표의 중합도까지 도달시킨다. 중합도는 폴리머의 교반에 걸리는 토크로 관리하고, 소정의 교반 토크에 도달한 시점에서 반응캔 내를 질소 퍼지하여 상압으로 되돌리고, 중축합반응을 정지한다. 얻어진 폴리머는 통상 중축합반응조의 바닥부로부터 다이에 이송되어 스트랜드 형상으로 꺼내져 수냉되면서, 또는 수냉 후에 커터로 절단되어, 펠릿 형상, 칩형상 등의 입상체가 된다.

[0046] 본 발명의 폴리에스테르 수지의 중합촉매는 안티몬 화합물, 게르마늄 화합물, 티탄 화합물, 알루미늄 화합물의 적어도 1종을 사용할 수 있다. 상기 안티몬 화합물로서는, 예를 들면 삼산화안티몬, 오산화안티몬, 초산안티몬, 안티몬글리콕사이드 등을 들 수 있다. 이들 중에서도 삼산화안티몬이 바람직하고, 폴리에스테르 수지에 대해 50~400 ppm 함유시키는 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 100~350 ppm이다.

[0047] 또한, 상기 게르마늄 화합물로서는, 예를 들면 결정성 이산화게르마늄, 비결정성 이산화게르마늄, 사산화게르마늄, 수산화게르마늄, 옥살산게르마늄, 염화게르마늄, 게르마늄테트라에톡시드, 게르마늄테트라-n-부톡시드, 아인산게르마늄 등의 화합물 등을 들 수 있다. 이들 중에서도 결정성 이산화게르마늄, 비결정성 이산화게르마늄이 바람직하고, 폴리에스테르 수지에 대해 10~100 ppm 함유시키는 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 30~80 ppm이다.

[0048] 또한, 상기 티탄 화합물로서는, 예를 들면 테트라에틸티타네이트, 테트라이소프로필티타네이트, 테트라-n-프로필티타네이트, 테트라-n-부틸티타네이트 등의 테트라알킬티타네이트 및 그들의 부분 가수분해물, 초산티탄, 옥살산티타닐, 옥살산티타닐암모늄, 옥살산티타닐나트륨, 옥살산티타닐칼륨, 옥살산티타닐칼슘, 옥살산티타닐스트론튬 등의 옥살산티타닐 화합물, 트리멜리트산티탄, 황산티탄, 염화티탄, 티탄할로겐화물의 가수분해물, 브롬화티탄, 불화티탄, 육불화티탄산칼륨, 육불화티탄산암모늄, 육불화티탄산코발트, 육불화티탄산망간, 티탄아세틸아세토네이트, 히드록시 다가 카르복실산 또는 질소 함유 다가 카르복실산과의 티탄 착체물, 티탄 및 규소 또는 지르코늄으로 이루어지는 복합 산화물, 티탄알콕사이드와 인화합물의 반응물 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 티타늄테트라이소프로폭시드, 티타늄테트라부톡시드, 옥살산티타닐칼륨이 바람직하고, 폴리에스테르 수지에 대해 5~50 ppm 함유시키는 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 10~40 ppm이다.

[0049] 또한, 상기 알루미늄 화합물로서는, 포름산알루미늄, 초산알루미늄, 프로피온산알루미늄, 옥살산알루미늄 등의 카르복실산염, 산화물, 수산화알루미늄, 염화알루미늄, 수산화염화알루미늄, 탄산알루미늄 등의 무기산염, 알루미늄메톡사이드, 알루미늄에톡사이드 등의 알루미늄알콕사이드, 알루미늄아세틸아세토네이트, 알루미늄아세틸아세테이트 등과의 알루미늄킬레이트 화합물, 트리메틸알루미늄, 트리에틸알루미늄 등의 유기 알루미늄 화합물 및 이들의 부분 가수분해물 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 초산알루미늄, 염화알루미늄, 수산화알루미늄, 수산

화염화알루미늄 및 알루미늄아세틸아세토네이트가 바람직하고, 폴리에스테르 수지에 대해 10～100 ppm 함유시키는 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 20～60 ppm이다.

[0050] 또한, 카르복실 말단기 농도(AV)의 증가를 억제하기 위한 안정제로서 인화합물을 사용하는 것이 바람직하다. 인화합물로서는, 예를 들면 인산, 아인산, 포스폰산 및 그들의 유도체 등을 들 수 있다. 적합한 구체적인 예로서는, 인산, 인산트리메틸, 인산트리부틸, 인산트리페닐, 인산모노메틸, 인산디메틸, 인산모노부틸, 인산디부틸, 아인산, 아인산트리메틸, 아인산트리부틸, 메틸포스폰산, 메틸포스폰산디메틸, 에틸포스폰산디메틸, 페닐포스폰산디메틸, 페닐포스폰산디에틸, 페닐포스폰산디페닐을 들 수 있다. 이들 중에서도, 인산트리메틸, 인산이 특히 적합하다. 이들 인화합물은 폴리에스테르 수지에 대해 40～200 ppm 함유시키는 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 60～170 ppm이며, 특히 바람직하게는 70～150 ppm이다. 폴리에스테르 수지의 인 함유량이 상기 범위 미만에서는, 폴리에스테르 수지의 열안정성이 손상되어, 중축합반응 중에 카르복실 말단기 농도(AV)가 증가하거나, 색조가 악화되거나 한다. 인 함유량이 상기 범위를 초과하면, 카르복실 말단기 농도(AV)의 증가를 억제할 수 있더라도, 인화합물을 주성분으로 한 이물질을 발생시키게 되어, 폴리머 중합, 필름 제막공정에 있어서의 필터 폐색을 일으키거나, 필름의 품질을 떨어뜨리거나 한다.

[0051] 또한, 본 발명의 폴리에스테르 수지의 제조에 있어서는, 알칼리금속 화합물 또는 알칼리토류금속 화합물을 병용해도 된다. 알칼리금속 화합물 또는 알칼리토류금속 화합물로서는, 이들 원소의 초산염 등의 카르복실산염, 알콕사이드 등을 들 수 있고, 분체, 수용액, 에틸렌글리콜 용액 등으로서 반응계에 첨가된다.

[0052] 공중합 폴리에스테르의 색조 개선을 위해 코발트 화합물을 배합할 수 있다. 이 코발트 화합물의 첨가에 의해, 특히 컬러 b값을 작게 할 수 있다. 코발트 화합물로서는, 초산코발트, 염화코발트, 안식향산코발트, 크롬산코발트 등을 들 수 있다. 이들 중에서는 초산코발트가 바람직하다. 코발트 화합물은 폴리에스테르 수지에 대해 1～30 ppm 함유시키는 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 3～20 ppm, 특히 바람직하게는 5～15 ppm이다. 폴리에스테르 수지의 코발트 함유량이 상기 범위 미만이면, 폴리에스테르 수지의 누르스름함이 강해지고, 상기 범위를 초과하면, 코발트 금속의 환원에 의해 폴리에스테르 수지가 거므스름해지거나, 푸르스름함이 강해지거나 하기 때문에 상품가치가 저하된다.

[0053] 상기 금속 화합물은 에스테르화반응 개시 전, 또는 가압 에스테르화반응 종료 후부터 초기 중축합반응 개시 전까지의 임의의 시점에서 첨가할 수 있다. 다만, 안티몬 화합물 또는 티탄 화합물을 중축합촉매로서 사용하는 경우에는, 에스테르화반응 전에 첨가하는 것이 바람직하다. 또한, 다른 중축합촉매, 열안정제, 첨가물은 에스테르화반응 후에 첨가하는 것이 바람직하다.

[0054] 본 발명의 폴리에스테르 수지를 제조하는 데 있어서, 상기 인화합물을 함유시킴으로써 안정성을 향상시키는 동시에, 중축합반응 전 올리고머의 말단 조성을 조정함으로써, 중합반응 속도, 중합 후 폴리에스테르 수지의 카르복실 말단기 농도(AV), 컬러 b값을 조정할 수 있다. 중합반응 전 올리고머의 총 말단 수 중, 히드록실 말단기 농도(OH)가 차지하는 비율을 90% 이상으로 함으로써, 효율적으로 중축합반응을 진행시킬 수 있고, 중합 후 폴리에스테르 수지의 히드록실 말단기 농도(OH)의 비율도 높아지기 때문에, 카르복실 말단기 농도(AV)를 낮게 할 수 있다. 히드록실 말단기 농도(OH)가 차지하는 비율을 90% 미만으로 하면, 중축합반응 속도가 저하되어 중축합반응 시간이 증가하기 때문에, 컬러 b값이 높아진다. 또한, 중합 후 폴리에스테르 수지의 히드록실 말단기 농도(OH)의 비율도 낮아지기 때문에, 카르복실 말단기 농도(AV)도 높아진다.

[0055] 올리고머의 히드록실 말단기 농도(OH)의 비율을 90% 이상으로 하는 데는, 원료 슬러리를 제작할 때의 G / T(글리콜 / 테레프탈산의 몰 비율)를 1.6～2.5로 맞추는 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 1.7～2.2로 맞추는 것이다. 상기 범위 미만에서는, 얻어지는 올리고머의 히드록실 말단기 농도(OH)의 비율이 낮아질 뿐 아니라, 에스테르화반응 속도가 느려지기 때문에, 에스테르화반응 시간이 증가한다. 또한, G / A를 상기 범위 이상으로 하면, 얻어지는 올리고머의 히드록실 말단기 농도(OH)의 비율과 에스테르화반응 속도에는 문제없으나, 중축합반응에 사용되지 않는 글리콜이 과잉으로 발생하게 되어, 경제적으로도 바람직하지 않다.

[0056] 본 발명의 폴리에스테르 수지의 전단 속도 6080 / S, 250℃에서 측정했을 때의 용융점도는 200 Pa · S 이하인 것이 바람직하다. 용융점도가 높으면 수지 온도를 높게 하지 않으면 압출이 곤란해지는데, 본 발명과 같이 디에틸렌글리콜이 많은 원료의 경우는 압출 시의 수지 온도가 높으면 압출 후의 필름과 시트의 이물질이 많아져 바람직하지 않다. 따라서, 압출 시 수지 온도는 245℃ 이하가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 240℃ 이하이다. 압출 시 수지 온도의 하한은 원료의 융점 온도인데, 본 발명의 원료의 경우 융점이 명확하지는 않고, 210℃에서는 용융되어 있기 때문에, 210℃를 하한으로 한다. 또한, 250℃에서 측정했을 때의 용융점도는 200 Pa · S를 초과하면, 원료를 용융압출하는 기계의 부하가 커져, 설비가 대형화되기 때문에 바람직하지 않다. 바람직하게는

190 Pa·S 이하이고, 더욱 바람직하게는 180 Pa·S 이하이다. 또한, 지나치게 낮으면 용융 수지의 토출부에서 전단응력이 낮아져 두께 불균일의 원인이 되어 바람직하지 않다. 250℃에서 측정했을 때의 용융점도는 바람직하게는 100 Pa·S 이상이고, 더욱 바람직하게는 110 Pa·S 이상이다.

[0057] 본 발명의 열수축 필름은 두께 40 ㎛의 필름 형상으로 했을 때, 10 제곱미터당 필름 길이방향 또는 폭방향으로의 크기 1 ㎜ 이상의 결점 수가 1.5개 이하인 것이 바람직하다. 결점 수가 많으면, 인쇄 시에 결점(이물질)의 개소가 잉크가 누락되어, 인쇄 후 라벨의 외관을 손상시키기 때문에 바람직하지 않다. 10 제곱미터당 필름 길이방향 또는 폭방향으로의 결점 수는 1개 이하가 바람직하고, 0.5개 이하가 더욱 바람직하다.

[0058] 본 발명의 열수축성 필름은 98℃의 온탕 중에 무하중 상태로 10초간 침지하고, 다음으로 필름을 바로 25℃±0.5℃의 수중에 10초간 침지시킨 후, 수축 전후의 길이로부터, 아래 식 1에 의해 산출한 필름의 폭방향(주 수축방향)의 열수축률(즉, 98℃의 온탕 열수축률)이 60% 이상 85% 이하인 것이 바람직하다. 98℃의 온탕 열수축률은 63% 이상이 보다 바람직하고, 66% 이상이 더욱 바람직하다. 또한, 98℃에 있어서의 주 수축의 온탕 열수축률이 85%를 초과하는 필름에 대한 요구도는 낮기 때문에, 온탕 열수축률의 상한을 85%로 하였다.

[0059] 열수축률(%)＝{(수축 전 길이－수축 후 길이)／수축 전 길이}×100 (식1)

[0060] 98℃에 있어서의 주 수축방향의 온탕 열수축률이 상기 범위 미만이면, 용기 전체를 덮는(소위 풀라벨) 고수축 필름에 대한 요구에 대응할 수 없을 뿐 아니라, 수축량이 작기 때문에, 라벨로서 사용한 경우에 열수축 후의 라벨에 변형, 수축 부족, 주름, 느슨해짐 등이 발생할 우려가 있다.

[0061] 또한, 본 발명의 열수축성 필름은 상기와 동일하게 하여 측정된 필름 주 수축방향과 직교하는 방향(길이방향)의 98℃의 온탕 열수축률이 －5% 이상 10% 이하인 것이 바람직하다. 98℃에 있어서의 주 수축방향과 직교하는 방향의 온탕 열수축률은 8% 이하가 보다 바람직하고, 6% 이하가 더욱 바람직하다. 98℃에 있어서의 주 수축방향과 직교하는 방향의 온탕 열수축률이 상기 범위보다도 작으면, 가열에 의해 필름이 신장되는 양이 지나치게 많아, 용기의 라벨로서 사용할 때 양호한 수축 외관을 얻을 수 없기 때문에 바람직하지 않고, 반대로 98℃에 있어서의 주 수축방향과 직교하는 방향의 온탕 열수축률이 상기 범위를 초과하면, 열수축 후의 라벨이 짧아지고(라벨 높이가 감소), 라벨 면적이 작아지기 때문에 풀라벨로서는 바람직하지 않으며, 또한 열수축 후의 라벨에 변형이 발생하기 쉬워지기 때문에 바람직하지 않다.

[0062] 또한, 98℃에 있어서의 주 수축방향과 직교하는 방향의 온탕 열수축률이 －5%보다 낮으면, 수축 후에 라벨의 높이가 높아지고, 그 결과 잉여분이 과잉이 되어 주름이 되기 때문에 하한을 －5%로 하였다.

[0063] 본 발명의 열수축성 필름은 90℃의 열풍하에서 측정한 필름 주 수축방향의 최대 수축응력이 2 ㎫ 이상 7 ㎫ 이하이고, 또한 수축응력 측정개시 시부터 30초 후의 수축응력이 최대 수축응력의 60% 이상 100% 이하인 것이 바람직하다. 90℃의 최대 수축응력은 6 ㎫ 이하가 보다 바람직하고, 5 ㎫ 이하가 더욱 바람직하다. 또한, 90℃의 최대 수축응력은 2.5 ㎫ 이상이 보다 바람직하고, 3 ㎫ 이상이 더욱 바람직하다. 또한, 수축응력의 측정은 실시예에 기재된 방법으로 행하는 것으로 한다.

[0064] 필름 주 수축의 90℃에서의 최대 수축응력이 상기 범위를 웃돌면, 페트병 용기 등에서는 문제없으나, 두께가 얇은 용기의 경우는 수축 시에 수축응력에 의해 찌부러짐이 발생하여 바람직하지 않다. 또한, 90℃의 필름 주 수축방향의 최대 수축응력은 상기 범위를 밑돌면, 용기의 라벨로서 사용할 때, 라벨이 느슨해져 용기에 밀착되지 않는 경우가 있기 때문에 바람직하지 않다.

[0065] 본 발명의 열수축성 필름은 70℃의 온탕 중에 무하중 상태로 10초간 침지하고, 다음으로 필름을 바로 25℃±0.5℃의 수중에 10초간 침지시킨 후, 수축 전후의 길이로부터 상기 식 1에 의해 산출한 필름의 폭방향(주 수축방향)의 열수축률(즉, 70℃의 온탕 열수축률)이 25% 이상 50% 이하인 것이 바람직하다. 70℃의 온탕 열수축률은 30% 이상이 보다 바람직하고, 35% 이상이 더욱 바람직하다. 70℃에 있어서의 주 수축방향의 온탕 열수축률이 상기 범위 미만이면, 열원으로서 열풍을 사용하는 장치로 수축시킬 때 수축량이 작기 때문에, 라벨로서 사용한 경우에 열수축 후의 라벨에 변형, 수축 부족, 주름, 느슨해짐 등이 발생할 우려가 있다. 또한, 70℃에 있어서의 주 수축의 온탕 열수축률이 50%를 초과하는 필름에 대한 요구도는 낮기 때문에, 온탕 열수축률의 상한을 50%로 하였다.

[0066] 본 발명의 열수축성 필름은 에이징 전 70℃의 온탕 열수축률과, 온도 40℃, 습도 65%에서 672시간 에이징한 후에 70℃의 온수에 필름을 10초간 침지했을 때의 온탕 열수축률의 차가 0% 이상 5% 이하인 것이 바람직하다(아래

식 2). 수축률의 차는 4% 이하가 보다 바람직하고, 3% 이하가 더욱 바람직하다. 에이징 전후에서 70℃의 온탕 수축률의 차가 크면, 에이징 전후에서 필름을 수축시켜서 라벨로 하는 공정의 온도 조건이 상이하기 때문에 바람직하지 않다. 특히 재고에 의해 에이징 전후의 필름이 혼합된 경우, 공업적으로 연속으로 열수축시키면 수축 마무리의 외관이 상이하기 때문에 바람직하지 않다. 또한, 가장 바람직한 것은 에이징 전후에서 온탕 수축률이 변화되지 않는 것이기 때문에 하한은 0%로 하였다.

[0067] 열수축률의 차(%)=(에이징 전의 온탕 수축률－에이징 후의 온탕 수축률)(식２)

[0068] 본 발명의 열수축성 필름은 온도 40℃, 습도 65%에서 672시간 에이징한 후의 아래 식 3으로 구한 주 수축방향의 자연 수축률이 0.1% 이상 0.6% 이하인 것이 바람직하다. 0.5% 이하가 보다 바람직하고, 0.4% 이하가 더욱 바람직하다. 주 수축방향(필름 폭방향)의 자연 수축률이 상기 범위보다 높으면, 필름 제품 롤의 폭이 감소하여, 인쇄 등의 가공 시에 폭이 맞지 않게 될 가능성이 있다. 또한, 자연 수축률은 0%가 가장 바람직하나, 본 발명에서는 0.1%까지밖에 확인할 수 없었기 때문에 하한은 0.1%로 하였다.

[0069] 자연 수축률(%)＝(에이징 후의 길이－에이징 전의 길이)÷에이징 전의 길이×１００(식３)

[0070] 본 발명의 열수축성 필름은 온도 40℃, 습도 65%에서 672시간 에이징한 후의 필름의 주 수축방향에 대한 직교방향(길이방향)의 인장파단신도가 30% 이상인 것이 바람직하다. 인장파단신도는 40% 이상이 보다 바람직하고, 50% 이상이 더욱 바람직하다. 인장파단신도가 상기 범위 미만이면, 제품 롤을 인쇄나 가공할 때 걸리는 길이방향으로의 장력에 의해 필름이 찢어져 버릴 가능성이 있다.

[0071] 본 발명의 열수축성 필름의 두께는 특별히 한정되지 않으나, 10 ㎛ 이상 50 ㎛ 이하인 것이 바람직하다. 두께의 보다 바람직한 하한은 15 ㎛이다.

[0072] 본 발명의 열수축성 필름은 본 발명의 폴리에스테르 수지를 압출기에 의해 용융압출하여 미연신 필름을 형성하고, 그 미연신 필름을 폭방향으로 연신하여 얻을 수 있다. 또한, 폴리에스테르 수지는 상기한 적합한 디카르복실산 성분과 디올 성분을 공지의 방법으로 중축합시킴으로써 얻을 수 있다. 또한, 통상은 칩형상의 폴리에스테르를 필름의 원료로서 사용한다.

[0073] 폴리에스테르 수지를 용융압출할 때는 폴리에스테르 수지를 호퍼 드라이어, 패들 드라이어 등의 건조기, 또는 진공 건조기를 사용하여 사전에 건조하는 것이 바람직하다. 그와 같이 폴리에스테르 수지를 건조시킨 후에 압출기를 이용하여 230~270℃의 온도에서 용융하여 필름 형상으로 압출한다. 압출 시에는 T다이법, 튜블러법 등 기존의 임의의 방법을 채용할 수 있다.

[0074] 그리고, 압출 후 시트 형상의 용융 수지를 급랭함으로써 미연신 필름을 얻을 수 있다. 또한, 용융 수지를 급랭하는 방법으로서는 용융 수지를 구금으로부터 회전 드럼 상에 캐스팅하여 급랭 고체화함으로써 실질적으로 미배향의 수지 시트를 얻는 방법을 적합하게 채용할 수 있다.

[0075] (횡연신 및 횡연신 후의 이완)

[0076] 아래의 (1) 및 (2)의 방법을 채용함으로써, 본 발명의 폴리에스테르 수지의 성능을 보다 적합하게 발현시킬 수 있기 때문에 바람직하다.

[0077] (1) 횡연신 조건의 제어

[0078] 횡연신은 텐터 내에서 폭방향의 양끝 가장자리를 클립에 의해 파지한 상태로, Tg+10℃ 이상 Tg+25℃ 이하의 온도로 필름을 예열한다. 그 후에 Tg-5℃ 이상 Tg+9℃ 이하가 되도록 냉각하면서 폭방향으로 3.5배 내지 6배 연신하는 것이 바람직하다. 냉각하면서 폭방향으로 연신함으로써 응력－변형 곡선의 응력비(최종 연신 시의 인장응력÷상항복점 응력)의 값이 높아져, 폭방향의 두께 불균일의 저감이 가능해진다. 횡연신 후는 연신 온도+1℃~+10℃에서 열처리하는 것이 바람직하다. 열처리 온도가 연신 온도보다 낮으면 분자배향의 완화가 불충분하고, 자연 수축률이 높아져 바람직하지 않다. 또한, 열처리 온도가 연신 온도+10℃보다도 높으면 폭방향의 수축률이 저하되기 때문에 바람직하지 않다.

[0079] (2) 횡연신 후 폭방향으로의 이완

[0080] 열처리공정에서 텐터 내에서 폭방향의 양끝 가장자리를 클립에 의해 파지한 상태로, 폭방향으로 0%~5% 이완(릴

랙스)을 하는 것이 바람직하다(0%는 릴랙스 없음이다). 릴랙스를 함으로써 폭방향의 수축률은 약간 저하되지만, 폭방향으로 분자배향이 완화되어 수축응력과 자연 수축률의 저하가 가능해진다. 또한, 최종 열처리공정에서 연신 온도보다 높은 온도에서 열처리함으로써, 분자배향이 완화되어 수축응력과 자연 수축률의 저하가 가능해진다.

[0081] 본 발명의 열수축성 라벨은 본 발명의 열수축성 필름을 사용하여 형성된다. 본 발명의 포장체는 본 발명의 열수축성 필름으로부터 얻어진 절취선 또는 노치를 갖는 열수축성 라벨을, 포장 대상물의 적어도 바깥 둘레 일부에 피복시켜 열수축시켜서 형성되는 것이다. 포장 대상물로서는 음료용 PET병을 비롯하여, 각종 병, 캔, 과자나 도시락 등의 플라스틱 용기, 종이로 만든 상자 등을 들 수 있다. 또한, 통상 그들의 포장 대상물에 열수축성 필름으로부터 얻어지는 라벨을 열수축시켜서 피복시키는 경우에는, 당해 라벨을 약 5~70% 정도 열수축시켜서 포장체에 밀착시킨다. 또한, 포장 대상물에 피복되는 라벨에는 인쇄가 행해져 있어도 되고, 인쇄가 행해져 있지 않아도 된다.

[0082] 본 발명의 열수축성 필름으로부터 열수축성 라벨을 제작하는 방법으로서는, 직사각형상의 필름 한쪽 면의 단부로부터 조금 안쪽에 유기 용제를 도포하고, 바로 필름을 둥글게 말아서 단부를 포개어 접착하여 라벨 형상으로 하거나, 또는 롤형상으로 권취한 필름의 한쪽 면 단부로부터 조금 안쪽에 유기 용제를 도포하고, 바로 필름을 둥글게 말아 단부를 포개어 접착하여 튜브 형상체로 한 것을 커트하여 라벨 형상으로 한다. 접착용 유기 용제로서는 1,3-디옥솔란 또는 테트라히드로푸란 등의 환상 에테르류가 바람직하다. 이밖에, 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 트리메틸벤젠 등의 방향족 탄화수소, 염화메틸렌, 클로로포름 등의 할로겐화 탄화수소나 페놀 등의 페놀류 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있다.

[0083] **실시예**

[0084] 다음으로 실시예 및 비교예를 사용하여 본 발명을 구체적으로 설명하는데, 본 발명은 이들 실시예의 태양에 조금도 한정되는 것은 아니며, 본 발명의 취지를 일탈하지 않는 범위에서 적당히 변경하는 것이 가능하다. 또한, 실시예에 있어서 특성값의 평가는 아래의 방법에 따랐다.

[0085] 올리고머의 카르복실 말단기 농도(OLG-AV)의 측정방법

[0086] 올리고머를 0.2 g 정확하게 달아 20 mL의 클로로포름에 용해하고, 페놀프탈레인을 지시약으로 하여 0.1 N-수산화칼륨-에탄올 용액에서 적정하여, 수지 1 t당 당량(단위 ; eq / ton)을 구하였다.

[0087] 올리고머의 히드록실 말단기 농도(OLG-OHV)의 측정방법

[0088] 올리고머를 0.5 g 정확하게 달아 아세틸화제(무수초산 피리딘 용액 0.5 몰 / L) 10 mL를 첨가하고, 95℃ 이상의 수조에 90분간 침지하였다. 수조로부터 취출한 직후, 순수 10 mL를 첨가하여 실온까지 방랭하였다. 페놀프탈레인을 지시약으로 하여 0.2 N-수산화나트륨-메탄올 용액에서 적정하였다. 통상의 방법에 따라 상기 카르복실기의 값을 사용하여 히드록실기를 산출하였다(단위 ; eq / ton).

[0089] 올리고머의 히드록실기의 비율 산출(OLG-OH%)

[0090] 히드록실기의 비율은 상기 방법으로 구한 카르복실기와 히드록실기로부터, 아래 식 4에 따라 산출하였다. 올리고머 말단 총수를 히드록실기와 카르복실기의 합계값으로 하고 있다.

[0091] 히드록실기의 비율 = { 히드록실기 / (히드록실기 + 카르복실기) } × 100 (식4)

[0092] 폴리에스테르 수지의 조성 분석방법

[0093] 시료 5 mg을 중클로로포름과 트리플루오로초산의 혼합용액(체적비 9 / 1) 0.6 mℓ에 용해하고, 1H-NMR(varian 제조, UNITY50)을 사용하여 테레프탈산, 에틸렌글리콜, 네오펜틸글리콜, 디에틸렌글리콜의 공중합률을 구하였다.

[0094] 폴리에스테르 수지의 안티몬 함유량

[0095] 시료 1 g을 황산 / 과산화수소수의 혼합액으로 습식 분해시켰다. 이어서, 아질산나트륨을 첨가하여 안티몬원자를 Sb^{5+}로 하고, 브릴리언트 그린을 첨가하여 안티몬과의 청색 착체를 생성시켰다. 이 착체를 톨루엔으로 추출 후, 흡광광도계(시마즈 제작소 제조, UV-150-02)를 사용하여 파장 625 nm에 있어서의 흡광도를 측정하여, 사전에 작성한 검량선으로부터 시료 중 안티몬원자의 양을 비색정량하였다.

[0096] 폴리에스테르 수지의 인 함유량

[0097] 시료 1 g을 탄산나트륨 공존하에서 건식 회화 분해시키는 방법, 또는 황산/질산/과염소산의 혼합액 또는 황산/과산화수소수의 혼합액으로 습식 분해시키는 방법에 의해 인화합물을 오르토인산으로 하였다. 이어서, 1 몰/L의 황산 용액 중에 있어서 몰리브덴산염을 반응시켜서 인몰리브덴산으로 하고, 이것을 황산히드라진으로 환원하여 헤테로폴리 블루를 생성시켰다. 흡광광도계(시마즈 제작소 제조, UV-150-02)에 의해 파장 830 nm에 있어서의 흡광도를 측정하였다. 사전에 작성한 검량선으로부터 시료 중 인원자의 양을 정량하였다.

[0098] 폴리에스테르 수지의 코발트 함유량

[0099] 시료 1 g을 백금 도가니로 회화 분해하고, 6 몰/L 염산을 첨가하여 증발 건고시켰다. 이것을 1.2 몰/L의 염산으로 용해하고, ICP 발광 분석장치(시마즈 제작소 제조, ICPS-2000)를 사용하여 발광강도를 측정하였다. 사전에 작성한 검량선으로부터 시료 중 코발트원자의 양을 정량하였다.

[0100] 폴리에스테르 수지의 극한점도(IV)의 측정방법

[0101] 60℃에서 24시간 건조한 시료 0.1 g을 정확하게 달아 25 mL의 페놀/테트라클로로에탄(3/2(질량비))의 혼합용매에 용해하고, 오스왈드 점도계를 사용하여 30℃에서 고유점도를 측정하였다.

[0102] 폴리에스테르 수지의 카르복실 말단기 농도(AV)의 측정방법

[0103] 60℃에서 24시간 건조한 시료 0.2 g을 정확하게 달아 그때의 중량을 W(g)로 한다. 시험관에 벤질알코올 10 ml와 칭량한 시료를 첨가하여, 시험관을 205℃로 가열한 오일배쓰에 침지하고, 유리막대로 교반하면서 시료를 용해한다. 용해시간을 3분간, 5분간, 7분간으로 했을 때의 시료를 각각 A, B, C로 한다. 이어서, 새롭게 시험관을 준비하고, 벤질알코올만을 넣고 동일한 절차로 처리하여, 용해시간을 3분간, 5분간, 7분간으로 했을 때의 시료를 각각 a, b, c로 한다. 사전에 팩터가 공지인 0.04 mol/l 수산화칼륨 용액(에탄올 용액)을 사용해서 적정한다. 지시약은 페놀 레드를 사용하고, 황녹색에서 담홍색으로 변화된 시점을 종료점으로 하여, 수산화칼륨 용액의 적정량(ml)을 구한다. A, B, C의 적정량을 XA, XB, XC(ml)로 한다. 시료 a, b, c의 적정량을 Xa, Xb, Xc(ml)로 한다. 각 용해시간에 대한 적정량 XA, XB, XC를 사용하여, 최소제곱법에 의해 용해시간 0분에서의 적정량 V(ml)를 구한다. 동일하게 Xa, Xb, Xc를 사용하여 적정량 V0(ml)를 구한다. 이어서 아래 식 5에 따라 AV를 구하였다.

$$AV\ (eq/t) = [\ (V-V0) \times NF \times 1000\ ] / W \quad (식5)$$

NF : 0.04mol/l 수산화칼륨 용액의 팩터

[0104] W : 시료 중량(g)

[0105] 폴리에스테르 수지의 컬러 b값의 측정방법

[0106] 측색색차계(ZE-6000 닛폰덴쇼쿠 제조)를 사용하여, 색의 기본적 자극량을 표현하고 있는 삼자극값 XYZ로부터 컬러 b값을 측정하였다. 값이 높을수록 누르스름함이 강해진다.

[0107] 폴리에스테르 수지의 유리 전이점(Tg)의 측정방법

[0108] 시료 5 mg을 세이코 전자공업사 제조의 시차 주사 열량계(모델 : DSC220)를 사용하여, -40℃부터 120℃까지 승온 속도 10℃/분으로 승온시켜 얻어진 흡열곡선으로부터 구하였다. 유리 전이 온도 이하의 베이스라인의 연장선과 전이부에 있어서의 최대 경사를 나타내는 접선과의 교점의 온도를 유리 전이 온도(Tg)로 하였다.

[0109] 폴리에스테르 수지의 리사이클성 평가(LPM 압출)

[0110] 60℃에서 24시간 건조한 폴리에스테르 수지를 280℃로 예열한 탁상형 혼련기(라보 플라스트밀 20C200 도요세이키 제조)에 투입하고, 60 rpm에서 2분간 혼련하였다. 취출한 후, 칩형상으로 커트한 것을 상기와 동일한 방법으로 IV, AV, 컬러 b값을 측정하고, ΔIV는 -0.12 dl/g 이상, ΔAV는 14 eq/t 이하, Δ(컬러 b값)은 4.0 이하의 조건을 충족시키는 것을 리사이클성 양호(○로 표시)로 판단하고, 충족시키지 않는 것을 리사이클성 불량(×로 표시)으로 판단하였다. 이 평가에서의 열이력은 필름 제막 시의 열이력에 상당하는 것으로, 리사이클성이 양호하다고 판단되면 그 폴리에스테르 수지로 이루어지는 필름 단재(端材)는 재이용 가능하다고 생각된다.

[0111] 에이징 전의 열수축률(온탕 열수축률)

[0112] 필름을 10 cm×10 cm의 정사각형으로 재단하고, 소정의 온도℃±0.5℃의 온수 중에 무하중 상태로 10초간 침지

하여 열수축시킨 후, 25℃±0.5℃의 수중에 10초간 침지하고, 수중으로부터 꺼내서 필름의 세로 및 가로방향의 치수를 측정하고, 아래 식 6에 따라 각각 열수축률을 구하였다.

[0113] 열수축률(%)＝{(수축 전 길이－수축 후 길이)／수축 전 길이}×１００ (식６)

[0114] 에이징 후의 열수축률

[0115] 필름을 온도 40℃, 습도 65%의 환경 시험실에서 672시간 에이징한 후에 상기 열수축률의 측정과 동일하게 필름의 세로 및 가로방향의 치수를 측정하고, 상기 식에 따라 에이징 후의 열수축률을 구하였다.

[0116] 에이징 전후의 열수축률차

[0117] 아래 식 7에 따라 에이징 전후의 열수축률의 차를 구하였다.

[0118] 열수축률의 차(%)＝(에이징 전의 온탕 수축률－에이징 후의 온탕 수축률) (식７)

[0119] 자연 수축률

[0120] 필름에 거리가 200 ㎜가 되도록 표선을 그었다. 그 후에 표선 간의 거리(㎜)를 소수 첫째자리까지 읽었다. 다음으로 필름을 온도 40℃, 습도 65%의 환경 시험실에서 672시간 에이징한 후, 동일하게 표선 간 거리를 읽었다. 아래 식 8에 따라 자연 수축률을 구하였다.

[0121] 자연 수축률(%)＝(에이징 후의 길이－에이징 전의 길이) ÷ 에이징 전의 길이×１００ (식８)

[0122] 인장파단신도

[0123] 필름을 온도 40℃, 습도 65%의 환경 시험실에서 672시간 에이징한 후에, 필름 길이방향으로 140 ㎜, 측정방향과 직교하는 방향(필름 폭방향)으로 20 ㎜의 직사각형상의 시험편을 제작하였다. 만능인장시험기 DSS-100(시마즈제작소 제조)을 사용하여, 시험편의 양끝을 척으로 한쪽 20 ㎜씩 파지(척간 거리 100 ㎜)하고, 분위기 온도 23℃, 인장 속도 200 ㎜/min의 조건에서 인장시험을 행하여, 인장파단 시의 신장을 인장파단신도로 하였다.

[0124] 수축응력

[0125] 필름으로부터 주 수축방향(폭방향)의 길이가 200 ㎜, 폭 20 ㎜의 직사각형상 필름 시료를 잘라내어, 도요 볼드윈사 제조(현재 회사명 오리엔텍)의 가열로 부착 강신도 측정기 텐실론 만능시험기 PTM-250(오리엔텍사의 등록상표)을 사용하여 수축응력을 측정하였다. 강신도 측정기의 가열로는 사전에 노 내를 90℃로 가열하여 두고, 필름 시료를 파지하기 위한 척간 거리는 100 ㎜로 하였다. 시료를 강신도 측정기의 척에 장착할 때는, 가열로의 송풍을 일단 멈추고 가열로의 문을 열어 길이방향 150 ㎜의 시료 양끝 25 ㎜씩을 척간에 끼우고, 척간 거리는 100 ㎜로 하여, 척간과 시료의 길이방향이 일치하고 또한 시료가 수평이 되도록 느슨함 없이 고정하였다. 시료를 척에 장착한 후 신속하게 가열로의 문을 닫고, 송풍을 재개하였다. 가열로의 문을 닫고 송풍을 재개한 시점을 수축응력의 측정 개시점으로 하여 30초 후의 수축응력(㎫)을 구하였다.

[0126] 폴리에스테르 수지의 제조방법

[0127] 표 1에 기재된 반응조건, 품질에 따라 아래의 에스테르화반응, 에스테르 교환반응을 거쳐 중축합을 행하는 공지의 방법에 의해, 원료 수지 1~16의 폴리에스테르 수지를 얻었다.

[0128] 교반기, 증류탑, 압력 조정기를 구비한 중합설비에 테레프탈산, 글리콜(에틸렌글리콜, 네오펜틸글리콜, 디에틸렌글리콜)을 일정 비율(G/T 글리콜/테레프탈산의 몰 비율)로 첨가한 후, 추가로 삼산화안티몬을 일정량 첨가하여, 반응 온도 240℃, 반응 압력 0.35 ㎫의 조건하에서, 에스테르화반응에서 생성되는 물을 축차 제거하면서, 표 1에 기재된 반응 시간 동안 에스테르화반응을 행하였다. 반응 후에 인산트리메틸, 초산코발트를 일정량 첨가하여 올리고머를 얻었다. 계속해서 1시간에 걸쳐 계의 반응 온도를 275℃까지 승온시키고, 이 사이에 계의 압력을 서서히 줄여 반응 진공도를 0.15 ㎪로 하여, 이 계를 유지한 채로 중축합반응에서 생성되는 글리콜을 축차 제거하면서 중축합반응을 진행하였다. 소정의 교반 토크에 도달한 시점에서, 반응캔 내를 질소 퍼지하여 상압으로 되돌리고, 중합설비로부터 폴리에스테르 수지를 꺼내어 수냉각 고체화한 후에 스트랜드 커터로

펠릿화하였다.

표 1

[0129]

항목		원료수지1	원료수지2	원료수지3	원료수지4	원료수지5	원료수지6	원료수지7	원료수지8	원료수지9	원료수지10	원료수지11	원료수지12	원료수지13	원료수지14	원료수지15	원료수지16
원료 첨가	(글리콜/테레프탈산의 몰 비율)	2.2	2	1.8	2.2	2	1.8	2.2	2	1.8	2	2	2	1.5	1.5	2	2
에스테르화반응	반응 온도(℃)	240	240	240	240	240	240	240	240	240	240	240	240	240	240	240	240
	반응 시간(hr)	3	3.5	4	3	3.5	4	3	3.5	4	3.5	3.5	3.5	5	5	3.5	3.5
	반응 압력(MPa)	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35
올리고머 물성	OLG-AV(eq/t)	380	460	560	350	460	570	310	470	560	450	500	450	710	690	430	390
	OLG-OHV(eq/t)	7010	6490	5400	7200	6400	5450	7300	6380	5510	6420	6390	6250	4420	4110	6270	6330
	OLG-OH%	94.9	93.4	90.6	95.4	93.3	90.6	95.9	93.1	90.6	93.4	92.7	93.3	86.2	85.6	93.6	94.2
중축합반응	반응 온도(℃)	275	275	275	275	275	275	275	275	275	275	275	275	275	275	275	275
	반응 시간(hr)	2.5	2.5	2.5	2.8	2.8	2.8	3	3	3	2.5	2.5	2	3	3.5	2.5	2.5
	반응 진공도(kPa)	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
수지 조성 (mol%)	테레프탈산	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	에틸렌글리콜	65	65	65	65	65	65	65	65	65	61	65	65	65	65	76	69
	네오펜틸글리콜	25	25	25	25	25	25	25	25	25	30	20	25	25	25	16	25
	디에틸렌글리콜	10	10	10	10	10	10	10	10	10	9	15	10	10	10	10	6
수지 물성	극한점도(IV) (dl/g)	0.71	0.71	0.71	0.76	0.76	0.76	0.82	0.82	0.82	0.71	0.71	0.65	0.71	0.82	0.71	0.71
	카르복실 말단기 농도(AV, (eq/t)	10	17	24	10	17	24	10	17	24	17	17	17	30	30	17	17
	올리 b값	7.1	7.3	7.7	7.9	8.3	9	9.2	9.5	10.3	7.6	8	5.9	8.5	12.2	7	7
	Tg (℃)	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	69	70	70	70	70	72
잔존 금속량 (ppm)	안티몬	250	250	250	250	250	250	300	300	300	250	250	250	250	300	250	250
	인	100	100	100	100	100	100	140	140	140	100	100	100	100	140	100	100
	코발트	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10

[0130] 실시예 1~11 비교예 1~5

[0131] 얻어진 각 폴리에스테르 수지를 60℃에서 48시간 진공 건조한 후, 압출기에 투입하였다. 수지를 250℃에서 용융시켜서 T다이로부터 압출하여, 표면 온도 30℃로 냉각된 회전하는 금속 롤에 감아 급랭함으로써, 두께 190 ㎛의 미연신 필름을 얻었다. 이때의 미연신 필름의 인취 속도(금속 롤의 회전 속도)는 약 20 m/min였다. 얻어진 미연신 필름을 텐터에 유도하고, 필름의 표면 온도가 90℃가 되도록 예열한 후에, 필름의 표면 온도가 73℃가 되도록 냉각하면서 폭방향으로 5배로 연신하였다. 다음으로 필름의 표면 온도가 74℃가 되도록 가열하면서, 폭방향으로 5% 이완(릴랙스)하였다. 그 후, 냉각하고, 양쪽 가장자리부를 제거하고 폭 500 ㎜로 롤형상으로 감음으로써, 두께 40 ㎛의 일축 연신 필름을 소정의 길이에 걸쳐 연속적으로 제조하였다. 얻어진 필름의 특성을 상기한 방법에 의해 평가하였다.

[0132] 표 2에 실시예 1~11 및 비교예 1~5의 수지 조성, 수지 물성, 리사이클 평가, 리사이클성, 필름 특성을 나타낸다.

표 2

항목		실시예1	실시예2	실시예3	실시예4	실시예5	실시예6	실시예7	실시예8	실시예9	실시예10	실시예11	비교예1	비교예2	비교예3	비교예4	비교예5
사용 원료수지		원료수지1	원료수지2	원료수지3	원료수지4	원료수지5	원료수지6	원료수지7	원료수지8	원료수지9	원료수지10	원료수지11	원료수지12	원료수지13	원료수지14	원료수지15	원료수지16
수지 조성 (mol%)	테레프탈산	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	에틸렌글리콜	65	65	65	65	65	65	65	65	65	61	65	65	65	65	75	69
	네오펜틸글리콜	25	25	25	25	25	25	25	25	25	30	20	25	25	25	15	25
	디에틸렌글리콜	10	10	10	10	10	10	10	10	10	9	15	10	10	10	10	6
수지 물성	극한점도 (IV)	0.71	0.71	0.71	0.76	0.76	0.76	0.82	0.82	0.82	0.71	0.71	0.65	0.71	0.82	0.71	0.71
	카르복실 말단기 농도 (AV)	10	17	24	10	17	24	10	17	24	17	17	17	30	30	17	17
	컬러 b값	7.1	7.3	7.7	7.9	8.3	9	9.2	9.5	10.3	7.6	8	5.9	8.5	12.2	7	7
리사이클 평가 (IPA함침)	극한점도 (IV)	0.63	0.62	0.61	0.68	0.67	0.66	0.73	0.72	0.71	0.62	0.60	0.57	0.57	0.65	0.63	0.64
	ΔIV	-0.08	-0.09	-0.1	-0.08	-0.09	-0.1	-0.09	-0.1	-0.11	-0.09	-0.11	-0.08	-0.14	-0.17	-0.08	-0.07
	카르복실 말단기 농도 (AV)	20	27	36	20	28	37	21	29	38	28	29	26	45	47	28	27
	ΔAV	10	10	12	10	11	13	11	12	14	11	12	9	15	17	11	10
	컬러 b값	8.6	9	10.1	8.6	9	10.1	11.5	12	13.5	9.3	10.4	7.4	11.5	16.3	8.8	9
	Δ(컬러 b값)	1.5	1.7	2.4	0.7	0.7	1.1	2.3	2.5	3.3	1.7	2.4	1.5	3	4.1	1.8	2
리사이클성	수지IV 0.60 이상	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	×	×	×	O	O
	AV 40 이하	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	×	×	O	O
	컬러 b값 15.0이하	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	×	O	O
에이징 전의 열수축률(%)	필름IV(dl/g)	0.64	0.64	0.63	0.69	0.68	0.68	0.74	0.74	0.73	0.64	0.62	0.58	0.61	0.71	0.64	0.65
	70℃ 길이방향	-3	-3	-3	-3	-3	-3	-2	-2	-3	-4	-4	-4	-3	-3	-1	0
	70℃ 폭방향	32	33	33	33	34	35	34	35	36	37	34	30	32	35	24	29
	98℃ 길이방향	2	2	2	2	2	2	2	2	2	1	1	1	2	2	6	4
	98℃ 폭방향	72	71	72	72	72	72	72	72	72	73	71	70	71	71	61	70
에이징 후의 열수축률(%)	70℃ 길이방향	-3	-3	-3	-3	-2	-3	-2	-2	-3	-4	-4	-4	-3	-3	-1	0
	70℃ 폭방향	31	31	31	32	33	33	33	34	34	35	33	27	30	34	23	15
	98℃ 길이방향	2	2	2	2	2	2	2	2	2	1	1	1	2	2	6	4
	98℃ 폭방향	72	71	72	72	71	72	72	72	72	73	71	70	71	71	61	70
에이징 전후의 열수축률의 차(%)	70℃ 길이방향	0	0	0	0	-1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	70℃ 폭방향	1	2	2	1	1	2	1	1	2	2	1	3	2	1	1	14
	98℃ 길이방향	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	98℃ 폭방향	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
에이징 후 자연 수축률(%)		0.2	0.3	0.2	0.2	0.3	0.2	0.3	0.2	0.3	0.4	0.1	0.4	0.3	0.3	0.2	0.5
에이징 후 인장파단신도(%)		57	55	53	71	71	70	86	85	85	48	85	15	49	79	60	40
수축응력 (MPa)		4.5	4.4	4.3	4.6	4.5	4.5	4.8	4.7	4.7	3.8	2.9	4.0	4.4	4.6	4.2	5.3

[0133]

[0134] 표 2로부터 알 수 있는 바와 같이, 실시예 1~11의 폴리에스테르 수지는 리사이클성이 우수하고, 또한 필름 형성 시의 각종 특성이 매우 양호하다. 이에 대해 비교예 1의 폴리에스테르 수지는 수지 IV가 낮기 때문에 필름의 인장파단신도가 나쁘다. 또한, 비교예 2의 폴리에스테르 수지는 필름 물성은 양호하나, 수지 AV가 높기 때문에 리사이클성(ΔIV, ΔAV)이 나쁘다. 비교예 3의 폴리에스테르 수지는 필름 물성은 양호하나, 수지 AV, 컬러 b값이 높기 때문에, 리사이클성(ΔIV, ΔAV, Δ(컬러 b값))이 나쁘다. 비교예 4의 폴리에스테르 수지는 네오펜틸글리콜이 부족하기 때문에, 전체적으로 필름의 열수축률이 나쁘고, 수축응력이 높다. 비교예 5의 폴리에스테르 수지는 디에틸렌글리콜이 부족하기 때문에, 에이징 후의 70℃ 폭방향의 열수축률이 크게 저하되었다.

[0135] **산업상 이용가능성**

[0136] 본 발명의 폴리에스테르 수지를 사용한 열수축성 필름은 높은 열수축률을 가지고 있음에도 불구하고, 에이징 후의 열수축률의 저하가 적고, 또한 에이징 후의 비수축방향의 인장파단신도가 높기 때문에, 라벨 용도에 매우 적합하게 사용할 수 있다. 본 발명의 열수축성 폴리에스테르계 필름이 라벨로서 사용되어 얻어진 용기 등의 포장체는 미려한 외관을 갖는 것이다. 또한, 본 발명의 폴리에스테르 수지는 열수축 필름의 제막 시 물성 악화를 억제할 수 있고, 또한 한번 못쓰게 된 필름을 높은 비율로 리사이클하여 사용할 수 있다.