

(19)대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. C08J 5/18 (2006.01)	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2006년03월10일 10-0560215 2006년03월06일
--	-------------------------------------	--

(21) 출원번호	10-2003-0055586	(65) 공개번호	10-2005-0017960
(22) 출원일자	2003년08월12일	(43) 공개일자	2005년02월23일

(73) 특허권자	에스케이씨 주식회사 경기 수원시 장안구 정자1동 633번지
(72) 발명자	이창주 경기도수원시장안구화서2동화서주공아파트501-304  김상일 경기도수원시권선구금곡3동삼익3차아파트307-1502  김용원 경기도수원시장안구정자2동두견마을벽산3차아파트354-702
(74) 대리인	오규환 장성구

심사관 : 김명희

(54) 트위스트성이 우수한 폴리에스테르 필름

**요약**

본 발명은 트위스트성이 우수한 폴리에스테르 필름에 관한 것으로, 유리전이온도 60℃ 이상의 폴리에스테르계 쉬트(sheet)를 일축 연신하여 제조된, 종방향과 횡방향 중 적어도 한 방향의 트위스트 폴립울(twist back)이 50% 이하이고 복굴절률이 0.03 이상임을 특징으로 하며, 이러한 본 발명의 폴리에스테르 필름은 트위스트 폴립울이 작고 트위스트 특성이 우수하며, 이외에도 내열성, 내약품성, 내용제성, 인쇄성 및 기계적 특성이 우수하여, 초콜렛, 카라멜 등의 소프트한 제과류의 트위스트 포장에 유용하게 사용될 수 있다.

**명세서**

**발명의 상세한 설명**

**발명의 목적**

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 트위스트성이 우수한 폴리에스테르 필름에 관한 것으로서, 구체적으로는 초콜렛, 카라멜 등 소프트한 제과류의 날개 포장 용도인 트위스트 포장에 사용될 수 있는, 트위스트 폴립올(twist back)이 작은 일축 연신 폴리에스테르 필름에 관한 것이다.

기존에는 트위스트 포장에 셀로판 필름이 사용되었으나, 셀로판 필름은 제조공정상 환경에 유해하여 생산에 많은 규제를 받으며, 이로 인해 제조 비용이 높다는 단점을 갖는다. 또한, 셀로판 필름은 흡습성이 높아 여름이나 겨울 같은 기후의 변화에 민감하여 물성이 심하게 변하며 오랫동안 보관시 사용하지 못하게 되는 경우가 발생한다. 이를 보완한 방수 코팅 제품이 나와 있긴 하나, 높은 제조 비용을 감당하기가 어려워 점차적으로 다른 플라스틱 필름으로 대체되고 있는 추세이다.

이러한 이유로, 셀로판 필름의 대체재로서 폴리에틸렌 필름, PVC 필름 등이 나와 있으나, 폴리에틸렌 필름은 두께가 균일하지 못하여 인쇄하기가 어렵고 기계적 강도가 낮아 트위스트 포장시 필름이 쉽게 찢어지는 등 높은 불량률을 나타내며, PVC 필름도 두께가 균일하지 못하여 인쇄가 어렵고 환경, 식품 위해성을 고려하여 타 소재를 필요로 하는 상황이다.

이러한 기계적 강도와 환경, 식품 위해성을 해결하는 소재로서 폴리에스테르 필름이 제안되고 있는데, 일본 특개소 61-277422호 및 특개평 2-127022호에 개시된 무연신 폴리에스테르 필름은 무연신에 따른 두께 불량에 의해 작업성 저하 및 인쇄성 불량 등의 문제가 있으며, 연신을 하지 않기에 산업상 이용가능한 적절한 폭의 제품을 생산할 수 없는 문제점(생산성 저하)이 있다.

또한, 일본 특개소 57-102317호는 폴리에스테르의 블로운(blown) 필름을 제안하고 있으나, 블로운 필름은 그 특성상 무연신 필름과 유사하여 두께 불량에 의한 작업성 저하 및 인쇄성 불량 등의 문제점을 갖는다.

그리고, 일본 특개소 50-74647호는 폴리에스테르의 일축 연신 필름을 제안하고 있으나, 이 일축 연신 필름은 배향 방향성과 고결정화에 따른 횡방향 절단성이 높아 필름 제막 또는 트위스트 포장 작업시에 필름의 파단이 발생하여 불량이 생기는 문제점이 있다.

또한, 호모 폴리에스테르 및 공중합물 등을 사용한 이축 연신 폴리에스테르 필름이 일본 특개소 50-103574호, 51-19049호, 57-66933호 및 57-102317호 등에 개시되어 있으나, 모두 결정화도가 높아 배향 필름이 횡방향으로 쉽게 절단되고 인열되는 특성이 있어 제막 공정 중에 쉽게 파단이 일어나는 등 트위스트 포장 용도로 사용하기에는 문제점이 있다.

이에, 횡방향으로 절단되지 않는 트위스트 포장용 이축 연신 폴리에스테르 필름이 대한민국 공개특허 제2003-48185호에 개시되어 있으나, 이와 같은 이축 연신 필름은 작은 각도로 트위스트시 트위스트 폴립올이 커서 포장시에 필름을 많이 트위스트 해야 하므로, 사탕(hard candy)류에는 문제가 없으나 초콜렛, 카라멜 등 소프트한 제과류 포장시 압력으로 인해 내용물에 손상을 주게 된다.

### 발명이 이루고자 하는 기술적 과제

따라서, 본 발명의 목적은 폴리에스테르 고유의 우수한 기계적, 화학적 성질과 환경 친화성 및 식품 위생성을 가지며, 연신 필름으로서 두께가 균일해 인쇄 작업성이 우수하고 다양한 폭의 제품을 생산할 수 있으며, 작은 각도의 트위스트에서도 트위스트 폴립올이 작아 소프트한 제과류 포장시 내용물에 손상을 입히지 않고, 횡방향 절단성을 가지지 않아 제막 공정성이 우수한, 폴리에스테르 필름을 제공하는 것이다.

### 발명의 구성 및 작용

상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명에서는, 유리전이온도 60℃ 이상의 폴리에스테르계 쉬트(sheet)를 일축 연신하여 제조된, 종방향과 횡방향 중 적어도 한 방향의 트위스트 폴립올(twist back)이 50% 이하이고 복굴절률이 0.03 이상임을 특징으로 하는, 폴리에스테르 필름을 제공한다.

이하에서 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다.

본 발명의 폴리에스테르 필름은 방향족 디카르복실산을 주성분으로 하는 산 성분과 알킬렌글리콜을 주성분으로 하는 글리콜 성분을 중축합함으로써 제조된 폴리에스테르 수지 쉬트를 일축 연신한 후 열처리하여 제조할 수 있다.

방향족 디카르복실산의 대표적인 예로서 디메틸테레프탈레이트를 들 수가 있으며, 그들의 성질을 크게 변화시키지 않는 범위 내에서 다른 방향족 디카르복실산 성분을 공중합 시킬 수 있다. 다른 방향족 디카르복실산의 구체적인 예로는 테레프탈산, 이소프탈산, 나프탈렌 디카르복실산, 디메틸이소프탈레이트 등을 들 수 있다.

알킬렌글리콜의 대표적인 예로서 에틸렌글리콜을 들 수가 있으며, 그들의 성질을 크게 변화시키지 않는 범위 내에서 다른 글리콜 성분을 공중합 시킬 수 있다. 다른 글리콜 성분의 구체적인 예로는 디에틸렌글리콜, 트리메틸렌글리콜, 테트라메틸렌글리콜, 1,4-사이클로헥산디메탄올, 2,2-디메틸(1,3-프로판)디올 등을 들 수 있다.

이때, 본 발명에 있어서는, 디카르복실산과 알킬렌글리콜을 공중합하여 생성되는 최종 폴리에스테르 수지의 유리전이온도가 반드시 60℃ 이상이어야 한다. 최종 폴리에스테르 수지의 유리전이온도가 60℃ 보다 낮게 되면, 과도한 공중합에 의해 폴리에스테르, 특히 폴리에틸렌테레프탈레이트 고유의 우수한 기계적 특성과 열적 성질이 상실될 수 있다.

본 발명에 따르면, 이와 같은 폴리에스테르 수지를 쉬트화하고 이를 종방향 또는 횡방향으로 일축 연신하여 제조된 폴리에스테르 필름은 50% 이하, 바람직하게는 30% 이하의 트위스트 풀림율을 가져 초콜렛, 카라멜 등의 소프트한 제과류 포장 시 내용물에 해를 주지 않고 견고하게 사용할 수가 있다. 초콜렛, 카라멜 등은 제품 자체가 소프트해 외부의 압력에 의해 형태가 쉽게 변하므로, 트위스트 포장시에도 포장재를 많이 트위스트 할 수 없으며 작은 각도로 트위스트 포장을 행하고 있다. 따라서, 작은 각도의 트위스트 후 풀리는 각도가 작을수록 소프트한 제과류의 포장에 적합하다고 볼 수 있는데, 만약 포장재의 트위스트 풀림율이 50%를 초과하면 트위스트 포장된 필름이 외부 충격에 의해 쉽게 풀어져 내용물이 밖으로 빠져 나오는 포장 불량 발생한다.

또한, 본 발명의 폴리에스테르 필름은 0.03 이상의 복굴절률을 갖는다. 굴절률은 일정한 방향으로의 분자 배향도를 나타내는 값으로 클수록 배향이 많이 된 것을 의미하며, 복굴절률은 종방향의 굴절률과 횡방향의 굴절률의 차이를 나타내므로 복굴절률의 값이 클수록 어느 한 방향으로 주된 배향성을 가짐을 의미한다.

본 발명의 폴리에스테르 필름은 복굴절률이 0.03 이상으로서 한 방향으로의 배향이 상대적으로 많이 되었음을 나타내는데, 이 경우 다른 방향으로 배향이 덜 되어 있으므로 필름의 트위스트 변형시 반작용력이 작아 쉽게 트위스트 되며 복원력도 작아 시간이 지나도 덜 풀리는 등 우수한 트위스트 포장성을 나타낸다. 이때, 복굴절률이 0.03 미만인 경우에는 분자들이 양 방향으로 과도하게 배향되어 있어 트위스트 변형시 반작용력이 커서 쉽게 트위스트 할 수 없으며 트위스트 후에도 복원력에 의해 포장이 풀어지는 등 트위스트 포장성이 나쁘다.

나아가, 본 발명의 폴리에스테르 필름은 1.380 이하의 비중을 갖는다. 폴리에스테르 필름의 비중은 필름의 결정화 정도를 나타내는 수치로서 비중과 결정화도는 상호 비례의 관계를 갖는데, 폴리에틸렌테레프탈레이트에 있어서 비중 1.380은 결정화도 39.5%에 해당한다. 결정화도는 트위스트 풀림율에 큰 영향을 미치는 요소로서, 결정화도가 39.5%를 초과하게 되면 견고하게 고정된 폴리에스테르 분자쇄의 영향으로 트위스트 풀림율이 크고 트위스트 특성이 잘 구현되지 않으며, 강한 복원력에 의해 트위스트 포장이 쉽게 풀어지게 된다.

필름의 결정화도는 필름 연신 공정에서의 연신비와 연신온도에 의해서 대부분 결정된다. 본 발명의 폴리에스테르 필름은 종방향 또는 횡방향으로 일축 연신되는데, 유리전이온도 내지는 유리전이온도보다 40℃ 높은 온도의 범위에서 연신을 수행할 수 있다. 이때, 일방향 연신을 유리전이온도 보다 낮은 온도에서 수행하면 냉연신에 의해 필름 표면의 백탁 현상이 일어나 상품의 가치가 떨어지며, 유리전이온도 보다 40℃ 높은 온도 이상에서 수행하면 배향과 동시에 결정화가 급속도로 진행되어 트위스트 특성이 저하된다.

또한, 본 발명의 폴리에스테르 필름은 2 내지 6배의 연신비로 연신될 수 있다. 연신비가 2배 미만이면 양호한 두께 균일성을 가질 수 없어 인쇄 등 후가공에서 불량이 발생하게 되며, 연신비가 6배를 초과하면 필름의 배향이 과도하게 일어나 결정화도가 높아지므로 트위스트 특성이 저하되고 과대 연신으로 인해 필름에 백탁현상이 발생하게 된다.

상기한 바와 같이 일축 연신된 폴리에스테르 필름은, 연신 후 150℃ 이하의 온도에서 0.1 내지 10초 동안 열고정할 수 있다. 상기 열고정은 바람직하게는 130℃ 이하, 더욱 바람직하게는 100℃ 이하에서 행해주는 것이 좋다. 150℃를 넘는 온도에서 열고정하는 경우에는, 배향된 분자쇄들이 과도하게 결정화되어 결정화도가 높아지므로 트위스트 특성이 저하되고, 쉽게 절단되고 인열되는 특성을 가지게 되어 제막 공정 중에 파단이 일어난다.

본 발명에 따른 폴리에스테르 필름 제조시 공지의 첨가제, 예를 들면 중축합 촉매, 분산제, 정전인가제, 대전방지제, 자외선 차단제, 블로킹 방지제 및 기타 무기활제를 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위내에서 첨가하여도 무방하다. 또한, 필름 표면의 정전기 제거를 위하여 통상적인 대전 방지 또는 미끄러짐 방지 코팅처리를 하여도 무방하다.

이상과 같이 제조된 본 발명의 일축 연신 폴리에스테르 필름은 트위스트 폴림율이 작고 트위스트 특성이 우수하며, 이외에도 내열성, 내약품성, 내용제성, 인쇄성 및 기계적 특성이 우수하여, 초콜렛, 카라멜 등의 소프트한 제과류의 트위스트 포장에 유용하게 사용될 수 있다.

이하, 본 발명을 하기 실시예에 의거하여 좀더 상세하게 설명하고자 한다. 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐 한정하지는 않으며, 본 발명의 실시예 및 비교예에서 제조된 필름의 각종 성능 평가는 다음과 같은 방법으로 실시하였다.

(1) 비중

밀도 구배관법(ASTM D1505, JIS K7112)에 따라 비중을 구하였다.

(2) 결정화도

비중을 이용하여 하기 수학식 1에 의해 결정화도를 산출하였다.

$$\text{수학식 1} \\ \text{결정화도} = \left[ \frac{dc \times (d - da)}{d \times (dc - da)} \right] \times 100$$

상기 식에서, d는 시료의 밀도, dc는 100% 결정의 밀도(1.455), da는 100% 비정상상태의 밀도(1.335)를 나타낸다.

(3) 복굴절률

아베(ABBE) 굴절계를 이용하여 측정된 종방향 및 횡방향의 굴절률을 이용하여 하기 수학식 2에 의해 복굴절률을 산출하였다.

$$\text{수학식 2} \\ \text{복굴절률} = |n_x - n_y|$$

상기 식에서, nx는 종방향의 굴절률, ny는 횡방향의 굴절률을 나타낸다.

(4) 트위스트 폴림율

(4-1) 횡방향 트위스트 폴림율

- ① 필름 시편을 횡방향 60mm, 종방향 50mm의 크기로 재단한 후 종방향을 3등분하여 접었다.
- ② 왼쪽 끝의 20mm를 표시하여 움직이지 않게 고정시키고 오른쪽 끝의 25mm를 집게(grip)로 집었다.
- ③ 양 쪽 잡은 간격을 10mm로 하여 필름을 헐렁한 상태로 만들었다.
- ④ 오른쪽의 집게를 초당 300°의 회전 속도로 360° 트위스트 한 뒤 시편을 분리하여 상온(25℃)에서 평면 위에 5시간 동안 방치하였다.
- ⑤ 풀어진 각도(θ)를 측정한 후 하기 수학식 3에 의해 트위스트 폴림율을 산출하였다.

$$\text{수학식 3} \\ \text{트위스트 폴림율}(\%) = \theta / 360 \times 100$$

(4-2) 종방향 트위스트 폴림

필름 시편을 종방향 60mm, 횡방향 50mm의 크기로 재단한 후 횡방향을 3등분하여 접는 것을 제외하고는, 횡방향 트위스트 폴림을 측정과 동일하게 측정하였다.

(5) 유리전이온도(Tg)

시차열분석기(퍼킨엘머사 DSC-7)를 사용하여 1분당 20℃씩 승온하여 유리전이온도를 측정하였다.

(6) 두께 편차

종방향 및 횡방향으로 5cm 간격으로 각각 50 포인트씩 필름의 두께를 측정한 후 하기 수학적 식 4에 의해 두께 편차를 산출하였다.

수학적 식 4

$$\text{필름의 두께 편차(\%)} = (T_{\max} - T_{\min}) / T_{\text{ave}} \times 100$$

상기 식에서,  $T_{\max}$ 는 필름의 최대두께,  $T_{\min}$ 는 필름의 최소두께,  $T_{\text{ave}}$ 는 필름의 평균두께이다.

실시예 1

디메틸테레프탈레이트 100몰부에 대하여 에틸렌글리콜 180몰부를 증류기가 부착된 오토클레이브에 투입하고, 에스테르 교환반응 촉매로서 초산망간을 디메틸테레프탈레이트 대비 0.05 중량%의 양으로 150℃에서 투입한 후, 120분간 220℃까지 승온하면서 부산물인 메탄올을 제거하며 반응을 진행시켰다. 에스테르 교환반응이 종료된 후 안정제로서 트리메틸포스페이트를 디메틸테레프탈레이트 대비 0.045 중량%, 블로킹 방지제로서 평균 입경 2 $\mu$ m인 이산화규소를 디메틸테레프탈레이트 대비 0.1 중량%의 양으로 투입하고, 10분 후 중합 촉매로서 안티모니트리옥사이드를 디메틸테레프탈레이트 대비 0.03 중량%의 양으로 투입하여 5분 후에 진공설비가 부착된 제2반응기로 이송하였다. 제2반응기에서는 280℃에서 약 140분간 중합하여 극한점도가 0.66 dl/g인 폴리에틸렌테레프탈레이트 중합체(Tg 78℃)를 얻었다.

이렇게 제조된 폴리에스테르 수지를 280℃로 용융 압출하여 다이폭 820mm의 T-die를 통해 30℃로 냉각된 냉각물에 밀착시켜 폭 780mm, 두께 90 $\mu$ m의 무정형 쉬트를 얻었다. 이렇게 얻어진 무정형 쉬트를 종연신은 행하지 않고 100℃의 텐터 내에서 3배 횡연신한 뒤 100℃의 온도 분위기에서 열고정하여 두께 30 $\mu$ m의 일축 연신 폴리에스테르 필름을 얻었다.

상기 방법으로 제조된 필름의 두께 편차, 비중, 결정화도, 트위스트 폴림율, 복굴절률과 같은 물성 평가 결과를 하기 표 1에 나타내었으며, 소프트한 제과류의 트위스트 포장용으로서 적합한 양호한 결과를 나타내었다.

실시예 2 내지 5

냉각률의 속도를 조절하여 시트의 두께, 종연신 및 횡연신의 비율 및 온도, 열고정 온도를 조절한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 실시하여 일축 연신 폴리에스테르 필름을 얻었다.

변경 조건 및 물성 평가 결과를 하기 표 1에 나타내었으며, 소프트한 제과류의 트위스트 포장용으로서 적합한 양호한 결과를 나타내었다.

비교예 1 내지 6

냉각률의 속도를 조절하여 시트의 두께, 종연신 및 횡연신의 비율 및 온도, 열고정 온도를 조절한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 실시하여 일축 연신 폴리에스테르 필름을 얻었다.

변경 조건 및 물성 평가 결과를 하기 표 1에 나타내었으며, 특히 종방향 및 횡방향 트위스트 폴림율이 모두 50%를 초과하는 등 소프트한 제과류의 트위스트 포장용으로서 부적합한 불량한 결과를 나타내었다.

[표 1]

	시트두께 ( $\mu\text{m}$ )	연신비		연신온도		열고정 온도	필름		비중	결정화 도(%)	트위스트 폴립울(%)		복굴절 률	
		종	횡	종	횡		두께 ( $\mu\text{m}$ )	두께 편차(%)			종	횡		
실 시 예	1	90	1.0	3.0	-	100	100	30	5	1.360	22	33	36	0.081
	2	94.5	1.0	3.5	-	90	80	27	3	1.357	20	32	33	0.085
	3	94.5	1.0	3.5	-	100	70	27	4	1.348	12	23	25	0.085
	4	102.6	1.0	3.8	-	95	50	27	3	1.350	13	30	31	0.090
	5	108	1.0	4.0	-	105	100	27	3	1.363	25	34	38	0.100
	6	94.5	3.5	1.0	100	-	80	27	5	1.349	13	30	28	0.085
비 교 예	1	60	1.5	1.0	80	-	100	60	12	1.384	43	60	58	0.034
	2	94.5	1.0	3.5	-	100	160	27	4	1.393	50	90	92	0.087
	3	94.5	1.0	3.5	-	125	100	27	7	1.387	45	70	70	0.085
	4	94.5	1.0	3.5	-	70	80	27	3	1.375	35	55	58	0.092
	5	175.5	1.0	6.5	-	110	120	27	3	1.385	44	67	68	0.108
	6	330.75	3.5	3.5	97	104	80	27	3	1.360	22	53	54	0.005

발명의 효과

상기한 실험결과로부터 알 수 있듯이, 본 발명에 따른 일축 연신 폴리에스테르 필름은 트위스트 폴립울이 작고 트위스트 특성이 우수하며, 이외에도 내열성, 내약품성, 내용제성, 인쇄성 및 기계적 특성이 우수하여, 초콜렛, 카라멜 등의 소프트한 제과류의 트위스트 포장에 유용하게 사용될 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

유리전이온도 60℃ 이상의 폴리에스테르계 쉬트(sheet)를 유리전이온도 내지는 유리전이온도보다 40℃ 높은 온도의 범위에서 2 내지 6배의 연신비로 일축 연신하여 제조된, 종방향과 횡방향 중 적어도 한 방향의 트위스트 폴립울(twist back)이 50% 이하이고 복굴절률이 0.03 이상임을 특징으로 하는, 폴리에스테르 필름.

청구항 2.

제 1 항에 있어서,

비중이 1.380 이하임을 특징으로 하는, 폴리에스테르 필름.

청구항 3.

삭제

청구항 4.

제 1 항에 있어서,

연신 후 150℃ 이하의 온도에서 0.1 내지 10초 동안 열고정하는 것을 특징으로 하는, 폴리에스테르 필름.

청구항 5.

제 1 항에 있어서,

트위스트 포장재로 사용되는 것을 특징으로 하는, 폴리에스테르 필름.