



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년12월24일
 (11) 등록번호 10-1214473
 (24) 등록일자 2012년12월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08J 5/18 (2006.01) *C08L 67/04* (2006.01)
C08G 63/08 (2006.01) *B29C 55/02* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2010-0075946
 (22) 출원일자 2010년08월06일
 심사청구일자 2010년08월06일
 (65) 공개번호 10-2012-0013749
 (43) 공개일자 2012년02월15일
 (56) 선행기술조사문헌
 KR100453130 B1*
 JP09059356 A
 JP2004269606 A
 JP11320674 A
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
에스케이씨 주식회사
 경기도 수원시 장안구 장안로 309-9 (정자동)
 (72) 발명자
김혜영
 대전광역시 서구 도솔로 241-6 (내동)
김상일
 경기도 수원시 권선구 서수원로 589, 307동 1502호 (금곡동, 삼익3차아파트)
김경연
 경기도 수원시 장안구 천천로74번길 35, 대월주공아파트 814동 1702호 (정자동)
 (74) 대리인
제일특허법인, 장성구

전체 청구항 수 : 총 14 항

심사관 : 강민구

(54) 발명의 명칭 **생분해성 폴리에스터 연신 필름 및 이의 제조방법**

(57) 요약

수평균분자량(Mn) 500 내지 10,000의 폴리카프로락톤 및 카프로락톤 모노머 중 하나 이상과 락타이드가 공중합되어 이루어진 생분해성 폴리에스터 연신 필름은, 친환경성이면서도 투명성이 우수하고 유연성이 극대화되었으며 블리드아웃이 발생하지 않아서, 다양한 포장용도로 활용될 수 있다.

특허청구의 범위

청구항 1

i) 수평균분자량(Mn) 500 내지 10,000의 폴리카프로락톤, 또는 상기 폴리카프로락톤과 카프로락톤 모노머의 혼합물; 및

ii) 락타이드가 랜덤공중합되어 이루어진, 생분해성 폴리에스터 연신 필름.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 필름에 함유되는 성분 i)은 수평균분자량(Mn) 500 내지 10,000의 폴리카프로락톤인 것을 특징으로 하는, 생분해성 폴리에스터 연신 필름.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 락타이드는 L-락타이드인 것을 특징으로 하는, 생분해성 폴리에스터 연신 필름.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 성분 i) 및 ii)가 필름에 함유되는 중량비는, 80:20 내지 5:95인 것을 특징으로 하는, 생분해성 폴리에스터 연신 필름.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 필름은, 100℃ 및 5분의 열풍 조건에서의 중방향 또는 횡방향에 대한 열수축률이 1 내지 75 %인 것을 특징으로 하는, 생분해성 폴리에스터 연신 필름.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 필름은, 초기 탄성모듈러스가 50 내지 400 kgf/mm²인 것을 특징으로 하는, 생분해성 폴리에스터 연신 필름.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 필름은, 헤이즈가 20% 이하인 것을 특징으로 하는, 생분해성 폴리에스터 연신 필름.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 필름은, 두께가 10 내지 300 μm 인 것을 특징으로 하는, 생분해성 폴리에스터 연신 필름.

청구항 9

- (a) i) 수평균분자량(M_n) 500 내지 10,000의 폴리카프로락톤, 또는 상기 폴리카프로락톤과 카프로락톤 모노머의 혼합물; 및 ii) 락타이드를 랜덤공중합 반응시켜 공중합 수지를 얻는 단계;
- (b) 상기 공중합 수지를 용융 압출시켜 미연신 시트를 얻는 단계; 및
- (c) 상기 미연신 시트를 종방향 및 횡방향 중 적어도 한 방향으로 연신하고 열고정시키는 단계를 포함하는, 제1항의 생분해성 폴리에스터 연신 필름을 제조하는 방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 단계 (a)에서, 성분 i) 및 ii)의 반응비는 중량비로 80:20 내지 5:95이며, 반응조건은 질소분위기 하에서 170 내지 190 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도로 3 내지 5 시간 랜덤공중합 반응시키는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 11

제9항에 있어서,

상기 단계 (b)에서 용융 압출 온도는 180 내지 280 $^{\circ}\text{C}$ 인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 12

제9항에 있어서,

상기 단계 (c)에서, 종방향에 대한 연신비는 2.5 내지 3.5 배이고, 횡방향에 대한 연신비는 3.5 내지 4.5 배인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 13

제9항에 있어서,

상기 단계 (c)의 열고정 온도는 80 내지 170 $^{\circ}\text{C}$ 인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 14

제1항에 따른 생분해성 폴리에스터 연신 필름을 포함하는 포장재.

명세서

기술분야

본 발명은 포장용 필름 등으로 사용될 수 있는 생분해성 폴리에스터 연신 필름 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

[0001]

- [0002] 석유계로부터 유래되는 범용 플라스틱인 폴리비닐클로라이드(PVC), 폴리에틸렌(PE), 폴리프로필렌(PP) 등의 경우, 현재 다양한 용도에 활용되고 있으나, 소각시 다이옥신과 같은 유해물질을 발생시키고 많은 이산화탄소를 배출시켜 대기 중 온실가스 효과를 가속화시키는 문제가 있다. 또한 이러한 플라스틱 필름은 화학적/생물학적으로 안정하여 거의 분해되지 않으므로, 매립지의 수명을 단축시켜 지구 토양 오염의 원인으로 문제를 야기하고 있다.
- [0003] 최근 들어, 녹색성장 투자재원을 마련하고 지구의 온실가스를 감축하기 위해 탄소세와 탄소배출권 거래제도가 검토되고 있으며, 이에 따라 바이오매스에서 유래된 바이오 폴리머에 대한 연구와 개발이 많이 진행되고 있다.
- [0004] 특히, 생분해성이 높은 지방족 폴리에스터인 폴리락트산에 관한 연구와 응용이 많이 진행되고 있는데, 폴리락트산 필름의 경우 기계적 특성 및 투명성은 유지되나 분자구조에 기인한 높은 결정성으로 인해 유연성이 부족하여 포장용으로서 그 용도가 제한적이며, 특히 저온에서 보관해야 하는 냉장 및 냉동 보관 식품의 경우 내핀홀성이 충분하지 않아서 보관 및 운송 중에 포장재가 파열될 우려가 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 많은 연구가 행해져 왔다.
- [0005] 일본 공개특허공보 제2003-147098호는 투명성 및 유연성이 우수한 생분해성 폴리락트산 필름을 개시하고 있으며, 폴리락트산의 롤접착을 개선하여 T-다이 성형을 용이하게 한 것을 특징으로 하고 있다. 상기 문헌에 따르면, 폴리락트산의 D-락트산 함량이 4중량% 이상일 경우 롤접착이 발생하므로, 이를 해결하기 위해 폴리락트산, 폴리(부틸렌아디페이트/테레프탈레이트)(PBAT) 및 폴리카프로락톤의 3성분계 블렌딩 압출을 실시하여 필름을 제조하고 있다. 상기 문헌에는 이와 같이 제조된 필름이 투명하다고 명시하고 있으나, 빛 투과율이 높을지라도 수지 간의 상용성이 좋지 않아서 헤이즈가 높기 때문에 불투명한 필름이 얻어진다.
- [0006] 일본 공개특허공보 제2004-244553호는 유연성이 부가된 포장용 저온 열밀봉(heat-seal) 적층필름으로서, 부탄디올/호박산/카프로락톤의 3원 공중합체와 비정질 폴리락트산을 적층한 필름을 개시하고 있다. 또한, 상기 특허 문헌에 개시된 필름의 파열 강도 및 용단 밀봉(seal) 강도를 개선하기 위해, 일본 공개특허공보 제2004-237473호는 호박산/1,4-부탄디올/카프로락톤의 지방족 폴리에스터 공중합체와 PBAT/1,4-부탄디올의 방향족계 폴리에스터 공중합체를 개시하고 있다. 그러나 상기 필름은 충분한 유연성을 확보하기 힘들다.
- [0007] 이에, 투명성과 유연성을 동시에 만족하는 새로운 생분해성 필름이 요구되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0008] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 제2003-147098호(2003.5.21, CI KASEI Co., Ltd.)
- (특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 제2004-244553호(2004.9.2, TOHCELLO)
- (특허문헌 0003) 일본 공개특허공보 제2004-237473호(2004.8.26, TOHCELLO)

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0009] 따라서, 본 발명의 목적은 투명성을 유지하면서 충분한 유연성을 가진 생분해성 연신 필름 및 이의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0010] 상기 목적에 따라, 본 발명은 i) 수평균분자량(Mn) 500 내지 10,000의 폴리카프로락톤 및 카프로락톤 모노머 중 하나 이상과 ii) 락타이드가 랜덤공중합되어 이루어진, 생분해성 폴리에스터 연신 필름을 제공한다.
- [0011] 상기 다른 목적에 따라, 본 발명은 (a) i) 수평균분자량(Mn) 500 내지 10,000의 폴리카프로락톤 및 카프로락톤 모노머 중 하나 이상과 ii) 락타이드를 랜덤공중합 반응시켜 공중합 수지를 얻는 단계; (b) 상기 공중합 수지를

용융 압출시켜 미연신 시트를 얻는 단계; 및 (c) 상기 미연신 시트를 종방향 및 횡방향 중 적어도 한 방향으로 연신하고 열고정시키는 단계를 포함하는, 본 발명의 생분해성 폴리에스터 연신 필름을 제조하는 방법을 제공한다.

발명의 효과

[0012] 본 발명에 따른 필름은, 생분해성 수지로 이루어져 친환경성이면서도 투명성이 우수하고 유연성이 극대화되었으며 블리드아웃(bleed out)이 발생하지 않고, 연신을 거쳐 제조되므로 강도 및 신도가 우수하다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0013] 이하, 본 발명을 더욱 상세히 설명한다.
- [0014] 본 발명의 생분해성 폴리에스터 연신 필름은, i) 수평균분자량(Mn) 500 내지 10,000의 폴리카프로락톤 및 카프로락톤 모노머 중 하나 이상의 성분과 ii) 락타이드 성분이 랜덤공중합되어 이루어진다.
- [0015] 폴리카프로락톤은 환상의 카프로락톤 모노머를 개환반응시켜 얻는데, 긴 알킬 체인(CH₂가 5개)을 가지고 있어서, 폴리락트산 필름에 충분한 유연성을 부여할 수 있다. 따라서, 본 발명의 필름은 카프로락톤 모노머 또는 수평균 분자량 500 내지 10,000의 폴리카프로락톤을 공중합물로 사용함에 따라 폴리락트산 필름의 유연특성 발현이 극대화된다.
- [0016] 본 발명의 필름에 있어서, 상기 성분 i)은 수평균분자량(Mn) 500 내지 10,000의 폴리카프로락톤인 것이 바람직하다.
- [0017] 상기 성분 ii)의 락타이드는 L-락타이드인 것이 바람직하다. 순도가 높은 L-락타이드를 사용할 경우 필름의 물성을 더욱 향상시킬 수 있다.
- [0018] 상기 성분 i) 및 ii)가 필름에 함유되는 중량비는, 80:20 내지 5:95인 것이 바람직하다.
- [0019] 상기 필름은, 100℃ 및 5분의 열풍조건에서의 종방향 또는 횡방향에 대한 열수축률이 1 내지 75 %인 것이 바람직하다.
- [0020] 상기 필름은, 초기 탄성모듈러스가 50 내지 400 kgf/mm²인 것이 바람직하다.
- [0021] 상기 필름은, 헤이즈가 20% 이하인 것이 바람직하다.
- [0022] 상기 필름은, 두께가 10 내지 300 μm인 것이 바람직하다.
- [0023] 이와 같은 본 발명의 생분해성 폴리에스터 연신 필름은, (a) i) 수평균분자량(Mn) 500 내지 10,000의 폴리카프로락톤 및 카프로락톤 모노머 중 하나 이상의 성분과 ii) 락타이드 성분을 랜덤공중합시켜 공중합 수지를 얻는 단계; (b) 상기 공중합 수지를 용융 압출시켜 미연신 시트를 얻는 단계; 및 (c) 상기 미연신 시트를 종방향 및 횡방향 중 적어도 한 방향으로 연신하고 열고정시키는 단계를 포함하는 방법에 의해 제조된다.
- [0024] 상기 단계 (a)에서, 성분 i) 및 ii)의 반응비는 중량비로 80:20 내지 5:95이며, 반응조건은 질소분위기 하에서 170 내지 190 ℃의 온도로 3 내지 5 시간 동안 랜덤공중합 반응시키는 것이 바람직하다.
- [0025] 예를 들어, 성분 i) 5~80중량부 및 성분 ii) 20~95중량부를 혼합하고, 여기에 주석옥타에(Stannous octoate) 0.01~0.1중량부 및 블로킹방지제로서 SiO₂ 0.1~0.2중량부를 첨가시킨 뒤, 질소분위기 하에서 170~190℃에서 3~5 시간 반응하다가 감압을 통해 부산물이나 미반응물을 제거하여 랜덤공중합 수지를 얻을 수 있다.
- [0026] 상기 단계 (b)에서 용융 압출온도는 180 내지 280 ℃인 것이 바람직하다.
- [0027] 또한, 상기 단계 (c)에서 종방향에 대한 연신비는 2.5 내지 3.5 배이고, 횡방향에 대한 연신비는 3.5 내지 4.5 배이며, 열고정 온도는 80 내지 170 ℃인 것이 바람직하다.

[0028] 본 발명은 또한 본 발명에 따른 생분해성 폴리에스터 연신 필름을 포함하는 포장재를 제공한다.

[0029] 본 발명에 따른 필름은, 생분해율이 높아서 친환경성이면서도 투명성이 우수하다(빛 투과율 90% 이상, 헤이즈 20% 이하). 또한 충분한 유연성을 확보하기 위해 폴리락트산-카프로락톤 공중합체 수지를 사용하는데, 공중합 물로서 카프로락톤 모노머 및/또는 수평균분자량 500~10,000 사이의 폴리카프로락톤을 사용하여 유연성을 극대화하면서, 액상 가소제의 문제점인 블리드아웃을 방지할 수 있다. 또한, 연신을 거쳐 제조되므로 강도 및 신도가 우수하다.

[0030] 이와 같은 본 발명의 필름은, 일반 포장용 필름, 고급 포장용 필름, 일반 라벨, 열수축 라벨, 농업용 멀칭(mulching) 필름, 오버랩핑(overwrapping) 필름, 종이 라미네이션, 부직포 라미네이션, 일회용 가운, 벽지 라미네이션, 바닥재 라미네이션 등의 용도로 활용이 가능하다.

[0031] **실시예**

[0032] 이하, 실시예에 의하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 단, 하기 실시예는 본 발명의 예시일 뿐 본 발명이 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.

[0033] 하기 실시예에서 사용하는 원료물질로서 다음을 준비하였다:

- [0034] - 카프로락톤 모노머: CapaTM Monomer, Perstorp사
- [0035] - L-락타이드: Musashino Chemical Laboratory사
- [0036] - 주석촉매: Stannous octoate, TEGOKAT사
- [0037] - 폴리카프로락톤(Mn 1,000~10,000): PL1000~PL10,000, Perstorp사
- [0038] - 폴리락트산 수지: 4032D, NatureWorks사

[0039] **실시예 1**

[0040] 카프로락톤 모노머 15중량부, L-락타이드 85중량부, 주석촉매 0.02중량부, 및 블로킹방지제로서 SiO₂ 0.2중량부를 혼합시켰다. 이를 질소분위기하에서 190℃에서 5시간 동안 반응하다가 감압을 통해 부산물이나 미반응물을 제거하여, Mn 100,000의 랜덤공중합 수지를 얻었다.

[0041] 상기 수득한 공중합 수지를 200℃에서 용융압출하고 10℃의 캐스팅 롤에 밀착시켜, 중방향에 대해 3.0배로 85℃에서 연신하고 횡방향에 대해 4.0배로 105℃에서 연신하여 시트를 얻었다. 이를 100℃에서 열고정하여, 두께 20 μ m의 폴리에스터 연신 필름을 얻었다.

[0042]

[0043] **실시예 2**

[0044] 열고정 온도를 160℃로 한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 절차를 실시하여, 두께 20 μ m의 폴리에스터 연신 필름을 얻었다.

[0045] **실시예 3**

[0046] 수평균분자량(Mn) 1,000의 폴리카프로락톤 25중량부, L-락타이드 75중량부, 주석촉매 0.02중량부, 및 블로킹방

지제로서 SiO₂ 0.2중량부를 혼합시켰다. 이를 질소분위기 하에서 180℃에서 5시간 동안 반응하다가 감압을 통해 부산물이나 미반응물을 제거하여, Mn 90,000의 랜덤공중합 수지를 얻었다.

[0047] 상기 수득한 수지를 210℃에서 용융압출하고 9℃의 캐스팅 물에 밀착시켜, 종방향에 대해 3.0배로 80℃에서 연신하고 횡방향에 대해 4.0배로 100℃에서 연신하여 시트를 얻었다. 이를 105℃에서 열고정하여, 두께 20 μ m의 폴리에스터 연신 필름을 얻었다.

[0048] **실시예 4**

[0049] 열고정 온도를 150℃로 한것을 제외하고는 상기 실시예 3과 동일한 절차를 실시하여, 두께 20 μ m의 폴리에스터 연신 필름을 얻었다.

[0050] **실시예 5**

[0051] 수평균분자량(Mn) 3,000의 폴리카프로락톤 20중량부, L-락타이드 80중량부, 주석촉매 0.025중량부, 및 블로킹방지제로서 SiO₂ 0.2중량부를 혼합시켰다. 이를 질소분위기 하에서 200℃에서 6시간 동안 반응하다가 감압을 통해 부산물이나 미반응물을 제거하여, Mn 110,000의 랜덤공중합 수지를 얻었다.

[0052] 상기 수득한 수지를 200℃에서 용융압출하고 15℃의 캐스팅 물에 밀착시켜, 종방향에 대해 3.0배로 77℃에서 연신하고 횡방향에 대해 3.8배로 100℃에서 연신하여 시트를 얻었다. 이를 95℃에서 열고정하여, 두께 20 μ m의 폴리에스터 연신 필름을 얻었다.

[0053] **실시예 6**

[0054] 수평균분자량(Mn) 7,000의 폴리카프로락톤 23중량부, L-락타이드 77중량부, 주석촉매 0.03중량부, 및 블로킹방지제로서 SiO₂ 0.2중량부를 혼합시켰다. 이를 질소분위기 하에서 200℃에서 6시간 동안 반응하다가 감압을 통해 부산물이나 미반응물을 제거하여, Mn 95,000의 랜덤공중합 수지를 얻었다.

[0055] 상기 수득한 수지를 180℃에서 용융압출하고 13℃의 캐스팅 물에 밀착시켜, 종방향에 대해 3.0배로 75℃에서 연신하고 횡방향에 대해 3.7배로 96℃에서 연신하여 시트를 얻었다. 이를 80℃에서 열고정하여, 두께 20 μ m의 폴리에스터 연신 필름을 얻었다.

[0056] **실시예 7**

[0057] 카프로락톤 모노머 7중량부, 수평균분자량(Mn) 1,000의 폴리카프로락톤 10중량부, L-락타이드 83중량부, 주석촉매 0.03중량부, 및 블로킹방지제로서 SiO₂ 0.2중량부를 혼합시켰다. 이를 질소분위기 하에서 190℃에서 5시간 동안 반응하다가 감압을 통해 부산물이나 미반응물을 제거하여, Mn 80,000의 랜덤공중합 수지를 얻었다.

[0058] 상기 수득한 수지를 190℃에서 용융압출하고 12℃의 캐스팅 물에 밀착시켜, 종방향에 대해 3.0배로 85℃에서 연신하고 횡방향에 대해 4.0배로 100℃에서 연신하여 시트를 얻었다. 이를 85℃에서 열고정하여, 두께 20 μ m의 폴리에스터 연신 필름을 얻었다.

[0059] **비교예 1**

[0060] 폴리에틸렌글리콜 15중량부, L-락타이드 85중량부, 주석촉매 0.004 중량부, 및 블로킹방지제로 SiO₂ 0.1중량부를 혼합시켰다. 이를 질소분위기 하에서 170℃에서 6시간 동안 반응하다가 감압을 통해 부산물이나 미반응물을 제거하여, Mn 80,000의 랜덤공중합 수지를 얻었다.

[0061] 상기 수득한 수지를 190℃에서 용융압출하고 15℃의 캐스팅 롤에 밀착시켜, 종방향에 대해 3.0배로 90℃에서 연신하고 횡방향에 대해 4.0배로 110℃에서 연신하여 시트를 얻었다. 이를 160℃에서 열고정하여, 두께 20 μ m의 폴리에스터 연신 필름을 얻었다.

[0062] **비교예 2**

[0063] 반복단위 중 -CH₂-가 3개인 폴리올 14중량부, L-락타이드 86중량부, 주석촉매 0.01중량부, 및 블로킹방지제로 SiO₂ 0.2중량부를 혼합시켰다. 이를 질소분위기 하에서 190℃에서 7시간 동안 반응하다가 감압을 통해 부산물이나 미반응물을 제거하여, Mn 70,000의 랜덤공중합 수지를 얻었다.

[0064] 상기 수득한 수지를 200℃에서 용융압출하고 12℃의 캐스팅 롤에 밀착시켜, 종방향에 대해 3.0배로 85℃에서 연신하고 횡방향에 대해 4.0배로 105℃에서 연신하여 시트를 얻었다. 이를 150℃에서 열고정하여, 두께 20 μ m의 폴리에스터 연신 필름을 얻었다.

[0065] **비교예 3**

[0066] 폴리락트산 수지(Tm 170℃, Tg 65℃)를 열풍건조기로 100℃에서 3시간 건조하여 수분을 제거하였다. 위의 건조된 수지 90중량부, 카프로락톤 모노머 10중량부, 블로킹방지제로 SiO₂ 0.1중량부를 200℃에서 트윈타입 스크류를 이용하여 균일하게 컴파운딩시켰다.

[0067] 상기 수득한 수지를 190℃에서 용융압출하고 13℃의 캐스팅 롤에 밀착시켜, 종방향에 대해 3.0배로 75℃에서 연신하고 횡방향에 대해 4.0배로 95℃에서 연신하여 시트를 얻었다. 이를 150℃에서 열고정하여, 두께 20 μ m의 폴리에스터 연신 필름을 얻었다.

[0068] 각각의 실시예 및 비교예에 따른 필름의 조성 및 제조공정은 하기 표 1에 정리하였다.

[0069] **시험예**

[0070] 상기 실시예 및 비교예에서 제조한 필름에 대해 다음과 같은 방법으로 물성을 평가하여 하기 표 1에 정리하였다.

[0071] (1) 공중합 수지의 분자량 측정

[0072] 수지의 분자량은 GPC 측정기(Waters사, 미국)를 이용하여, 시료 0.003g를 용제(THF; 테트라하이드로퓨란)에 녹인 후, 상온에서 1mL/min로 주입하며 ELSD 검출기를 사용하여 측정하였다.

[0073] (2) 필름의 조성

- [0074] 필름을 용제(중수소로 치환된 클로로포름과 트리프로오로아세트산의 4:1 혼합 용액)에 녹인 후, H-NMR(JSM-LA300, Jeol사, 일본)로 측정하여 얻어진 각 특성 피크의 면적비를 이용하여 몰%로 계산하여 얻었다.
- [0075] (3) 블리드아웃(bleed out)
- [0076] 필름을 20cm x 20cm로 재단하고 150℃ 열풍오븐에 2시간 넣어둔 후 다음과 같은 기준으로 평가하였다.
- [0077] O : 필름 표면이 윤활성이 적고, 필름 사이의 미끄러짐성이 낮다
- [0078] X : 필름 표면이 윤활성이 크고, 필름 사이의 미끄러짐성이 크다.
- [0079] (4) 초기 탄성모듈러스, 강도 및 신도
- [0080] ASTM D 882에 따라, 만능시험기(UTM 4206-001, INSTRON사)를 이용하여 측정하였으며, 필름을 길이 약 100mm 폭 15mm로 재단한 후 척간 간격이 50mm가 되도록 장착하고 인장속도 200mm/분의 속도로 실험하여, 설비에 내장된 프로그램에 의하여 계산된 초기 탄성 모듈러스(kgf/mm²)와 강도 및 신도 값을 얻었다. 초기 탄성 모듈러스가 낮을수록 유연성이 우수하다.
- [0081] (5) 헤이즈(Haze)
- [0082] 헤이즈미터(SEP-H, Nihon Semitsu Kogaku사, 일본)로 측정하였으며 C-광원을 사용하였다
- [0083] (6) 내핀홀성
- [0084] 겔보플렉스(Gelbo Flex, Gelbo사, 미국)를 이용하여(구성- 샘플장착대:165mm, 샘플장착직경:88mm, 왕복운동거리:125mm), 상온에서 450도의 회전각도로 회전 및 왕복을 약 10분간 450회시킨 후, 필름을 백지 위에 평평하게 깔았다. 그 위에 닥터 블레이드를 이용하여 통상의 용제성 니트로글리세린(NC)계 잉크를 도포한 후, 백지에 나타나는 잉크점을 세어 그 샘플의 핀홀 개수로 하였고, 이러한 측정을 시료당 3회 반복하여 얻은 평균 값을 핀홀 개수로 비교하였다.
- [0085] (7) 필름의 열수축율
- [0086] 샘플을 측정하려는 방향으로 길이 200mm 및 폭 15mm로 재단하여 100℃로 유지되는 공기 순환 오븐 내에서 5분간 유지시킨 뒤, 필름의 길이를 측정하여 하기 식에 따라 종방향 및 횡방향의 수축율을 계산하였다.
- [0087] 수축율(%) = (수축전 길이 x 수축후 길이) / 수축전 길이 x 100

표 1

	구분	단위	실시에							비교예				
			1	2	3	4	5	6	7	1	2	3		
조성	랜덤공중합체	카프로락톤 모노머	중량%	15	15	-	-	-	-	7	-	-	-	
		폴리카프로락톤	Mn 1,000	중량%	-	-	25	25	-	-	10	-	-	-
			Mn 3,000	중량%	-	-	-	-	20	-	-	-	-	-
			Mn 7,000	중량%	-	-	-	-	-	23	-	-	-	-
		폴리에틸렌글리콜	중량%	-	-	-	-	-	-	-	15	-	-	
		폴리올	중량%	-	-	-	-	-	-	-	-	14	-	
컴파운드	카프로락톤 모노머	중량%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10		
공정	압출온도		℃	200	200	210	210	200	180	190	190	200	190	
	연신온도	종방향	℃	85	85	80	80	77	75	85	90	85	75	
		횡방향	℃	105	105	100	100	100	96	100	110	105	95	
	연신비	종방향	배	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	
		횡방향	배	4.0	4.0	4.0	4.0	3.8	3.7	4.0	4.0	4.0	4.0	
	열고정온도		℃	100	160	105	150	95	80	85	160	150	150	
물성	블리드아웃			X	X	X	X	X	X	X	X	X	O	
	열수축률 (100℃, 5분)	종방향	%	25	3	23	5	23	25	22	7	4	5	
		횡방향	%	30	5	29	7	35	30	27	10	6	7	
	탄성모듈러스		kg f/cm ²	330	340	300	320	290	260	315	480	460	430	
	강도		kg f/cm ²	17	18	19	22	18	23	18	17	20	21	
	신도		%	110	100	115	110	120	125	98	120	105	105	
	핀홀개수		개	50	55	45	48	43	38	48	100	90	85	
헤이즈		%	3,80	4,20	7,60	8,20	6,50	7,50	5,80	5,50	6,00	4,50		

[0088]

[0089] 상기 표 1에서 볼 수 있듯이, 본 발명에 따르는 실시예 1 내지 7의 필름이 비교예 1 내지 3의 필름에 비해 블리드아웃, 헤이즈, 내핀홀성, 탄성모듈러스, 열수축률 등의 특성에서 우수한 것을 알 수 있다.

[0090] 특히, 분자량 500~10,000의 폴리카프로락톤을 이용하여 원료수지를 공중합한 실시예 3 내지 7의 경우, 폴리락트산 사슬 사이에서 세그먼트(segment)들이 더 활발히 움직일 수 있도록 더 많은 공간(free volume)을 확보해줌으로써 유연성이 극대화되었음을 알 수 있다.

[0091] 또한, 실시예 1, 3 및 5 내지 7의 경우 열고정 온도를 낮게 하여 고분자 사슬들의 위치를 확고하게 고정시키지 않음으로써 열수축률이 큰 필름을 얻게 되었고 이는 오버랩핑용 필름으로 사용이 가능한 반면, 실시예 2 및 4의 경우 열고정 온도를 높게 하여 열수축율이 작은 필름을 얻게 되었고 이는 일반 포장재로 사용이 가능하다.

[0092] 반면, 비교예 1 및 2의 경우 각각 공중합물로서 -CH₂-가 2개 존재하는 폴리에틸렌글리콜(PEG)과 -CH₂-가 3개 존재하는 폴리올을 사용하였는데, 이들은 CH₂가 5개 존재하는 카프로락톤을 사용한 실시예보다 유연성이 떨어지는 것으로 평가되었다.

- [0093] 또한, 비교예 3의 경우 카프로락톤 모노머를 폴리락트산과 컴파운딩/블렌딩하여 압출하였는데 분자량이 작은 카프로락톤 모노머가 시트 밖으로 새어 나오는 블리드아웃 현상이 발생하였다.
- [0094] 강도와 신도의 경우에는 실시예와 비교예의 필름 모두 연신을 거쳐서 우수하게 측정되었다.
- [0095] 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.