

포장재로서의 PET가 특히 수년사이, 급속히 수요를 확대하고 있는 것은 잘 알려져 있다. 포장재로서는 가장 역사가 긴 필름은 차치 하더라도 금년 18만톤 가량이 예측되고 있는 병 분야, 더우기 푸드 팩 분야 등 각 분야 모두 수요의 신장을 예측하는 견해가 지배적이다. 그러나 성장분야는 과제도 또한 많다. 여기에서는 최근의 PET시장의 특징적인 동향을 알아본다.

일본 PET시장 및 기술 동향

1. PET Bottle 판 가격파괴

최근 1년 동안 PET시장에서 가장 두드러진 현상은 PET병 가격의 급락이 틀림없다. PET병 성형메이커가 제시한 1.5l 탄산병의 가격은 작년 11월말 현재 36엔 70전, 그런데 금년 초부터는 33엔 68전으로 가격파괴가 급속히 진행돼 업계에는 떠도는 정보로 32엔 거래설도 나돌 정도다.

물론 성격상 정확한 실제가격 등은 불명확하지만 33엔 68전은 이미 사실로써 업계에 정착돼 있다. 그것 뿐만은 아니다. 병판매의 가격파괴 조건과 그 결말도 어디까지 사실인지 불명확하여 이미 상상밖의 가격으로 업계에 유통되고 있는 듯하다. C사는 사용되는 PET병 모두 염가로 병제조 대메이커에서 구입하는데 결과는 당연한 것인지 종래 C사에 납품하고 있던 다른 병 제조메이커도 즉각 가격 수정책을 내놓았다는 것이다. 결국 33엔 68전도 디스카운트 가격에 그친 것이 아니고 어느새 표준가격으로 정착된 것이다.

요즘 bottle용 PET수지는 표준그레이트 1월 출하분으로 1킬로그램에 15엔, 게다가 제2차 가격인상으로 4월 출하분이 25엔으로 가격인상이 알려져 있던 것은 주지의 사실이다. 공표된 가격인상의 침투가 어느 정도인가는 여기에서 소개할 것까지도 없을 것이다.

1.5l 탄산병의 가격은 작년 10월경까지 대강 44엔 전후이고 비록

33엔 68전이 실제가격이라면 3개월에 실제로 25% 가까이 달하는 11엔 전후의 급락. 그렇지만 업계의 일부에서는 이미 수지 중량이나 생산라인 등의 관계로 탄산병보다도 당연히 높은 대략 46엔 전후로 추정하면서 내열bottle도 빠르면 이번 가을에는 35엔 전후의 가격이 일반화 된다는 예상을 하고 있다. 맹렬한 가격파괴. 지난해 소비된 음료용 PET병을 대강 18억본이라 하고 음료용의 병가격을 11엔씩 환산한다면 이 가격이 떨어졌다는 엄청난 계산이 나온다.

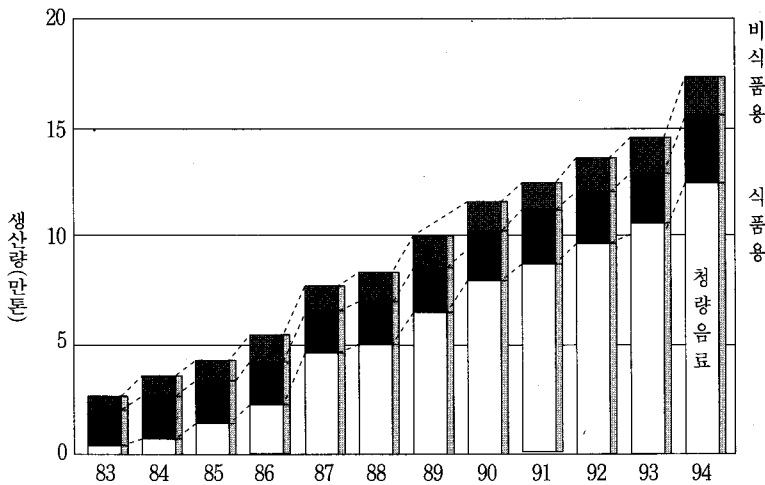
그렇지만 투매경쟁의 무대는 C사 뿐만 아니고 청량음료분야만도 아니다. 장유시장의 가격파괴도 아마 동요가 심해지고 P사 S사 더우기 S사 등은 주로 九州(큐슈)지구의 장유메이커로 1l PET병을 놀랍게도 16엔 전후로 판매하고 있다는 소리가 지배적이다. 이 3사의 병은 대만 F사체의 레진을 사용하고 있다고도 하지만 국산레진 사용의 몰다(사도)이 16엔 전후의 혼전에 끼어들게 되었다(즉 이사는 작년의 기록적인 무더위의 시기에는 1.5l 스크류 타입의 PET병을 79엔으로 판매했다고 한다). 내쇼날브랜드의 장류메이커가 구입하는 PET병 1.5l의 가격도 작년 후반경부터 종래의 28엔 평균이 대강 23엔 평균으로 바뀌고 있는 것 같다.

성장분야로서 주목을 받는 손잡이 달린 병도 예외는 아니다. 미립(조미료로 쓰는 술)분야에 280만본의

[표 1] bottle용 PET수지 수요실적추이 및 예측(1995년 4월 13일 PET병협의회)

용도		1990년	1991년	1992년	1993년	1994년	1995년	
식품용	장유	12,000	12,500	13,200	13,300	13,468	22,900	
	장유를 제외한 조미료	1,526	1,722	3,746	5,221	7,348		
	식용유	1,849	1,642	1,899	2,195	1,689		1,600
	주류	6,223	5,739	5,766	7,734	10,133		10,600
	청량음료	80,786	89,383	97,025	102,764	126,681		129,200
계	102,384	110,986	121,636	131,214	159,319	164,400		
비식품용	세제, 샴푸	11,166	11,358	11,515	11,830	11,801	11,800	
	화장품	1,504	1,451	2,294	2,495	2,740	2,000	
	의약품 외	1,629	1,960	1,662	1,205	1,963	2,000	
	계	14,299	14,769	15,471	15,530	16,504	16,600	
총 계	116,683	125,755	137,107	146,744	175,823	181,000		
제2종 지정제품 합계		99,009	107,622	115,991	123,798	150,282		

[그림 1] PET병 생산량의 연차별 추이



출하를 자랑하는 어떤 메이커는 2l 병 42엔, 1.8l 병 39엔이라는 투매 공세를 벌여 나가고 있다. 손잡이가 달린 PET병의 가격은 명확히는 알 수 없지만 작년 하반기 시점에서 대강 52~53엔(1.5l 용량)으로 돼있다. 결국 성장분야에서의 심한 하락은 청량음료병 분야를 상회한다. 급속한 성장을 계속해 온 PET병의 역사는 한편으로 염가화에도 영향을 미친다. 이 배경에는 물론 스케일 메리트의 추구나 생산라인의 개

선 등등 시장규모 확대와 함께 각종 효율화를 간과할 수 없다. 생산설비의 원가절감도 클 것이다. 최근 10년간을 회고해 보면 획기적인 동향으로서 소위 '테일러 선평'이 특필될 것이다. 큰 거래처에 납품되는 PET병을 13엔이나 가격 인하했다. 그러나 테일러씨가 가격 교섭(당초는 급속캔이 대상용기였다고 말할 수 있지만)에 임한 당시의 PET병의 가격은 탄산 1.5l 용기로 본래는 70엔, 그런데도 가격인하 실시는 단계적인

것에 머물렀다. 성형메이커 각사가 염가화로의 대응이 결국 경량화에 있던 것은 널리 알려진 대로다. '테일러 선평'이 음료용기업계의 뜨거운 관심사였던 당시는 또 인프런트, 바이프런트가 병 써플라이어의 가격 압력 재료로서 주목되기도 했다.

그외 PET병 측면사라고도 말할 수 있는 염가화에 관한 동향은 과거, 결코 적지는 않다. 그렇지만 작년말 정부터 발발한 가격파괴는 정말로 전대미문으로 불과 수개월에 수십엔이나 가격을 인하함은 성장시장의 과거역사에서는 인정할 수 없다.

PET병의 가격파괴의 발생에 대해 관계자의 말은 많지만 작년이래 '파괴'의 주역을 계속한 대규모 포장기업에 쏠린다.

"어느 기업의 PET병 성형라인의 가동률은 60%대 후반, 이것이 90% 후반에 달하면 병가격도 일거에 경쟁력을 더한다. T사는 이 90%대 후반의 가동률을 목표로 했지만 그 때문에 큰 판매처, 결국 C그룹의 bottler 모두 정도의 고객화가 필요했었다. 더욱 독점을 목표로 한 것일까?, 가격경쟁력의 개선을 목표로 한 것인가는 알과 닭과의 관계 같이 알 수 없다." "어느 회사는 350cc캔도 같은 C그룹의 납입가격을 3엔 내리고 있다. T사에서 닭고기캔 분야는 PET등에 비할 바 아닌 문자 그대로 재산. PET병의 싼가격 제시도 투매라고 말할 수는 없고 T사 나름의 '국제화대응'에서는, "T사가 시장의 구도를 어떻게 잡고 있는 것인가, 커다란 의문이다. 종래는 말하자면 국내전쟁으로 동종업체와 인프런트화에 대응하고 있다면 다행이었다. 그렇지만 이제 시장은 국제경쟁

화 하고 있고 T사의 가격인하공세로 결국은 국내 메이커를 울릴 뿐, 머지않아 스스로도 우는 처지에 빠진다”는 우려가 나오고 있다.

‘만연된 가격의 불신’도 일부 관계자들에 공통된 의견도 여기에 적어두고 싶다. 예를 들면 손잡이가 달린 병이 40엔 전후로는 있을 수 없는 일이다. 1.8l이거나 2l이거나 너무 실제와는 동떨어진 가격이라는 것이 조사에서 나타났듯이 현재 손잡이 달린 PET병 1.8l용량의 가격은 ‘약 60엔’이 업계 평균이다.

그러나 PET병 업계 뿐만 아니라 유리병 업계에도 강렬한 동요를 일으킨 1.5l 탄산병 ‘33엔 68전’이 가장 큰 거래처 위한 가격이 사실이라 치더라도 어디까지 파괴적일까. 현재의 PET수지의 실제가격을 200엔(롯데의 큰 거래처 고정고객용)으로 1.5l 탄산병=약50그램의 수지가격을 환산하면 대강 10엔. 이것에 캡(플라스틱제 캡의 채용이 가속하는 정세이고 작년의 1억개가 금년은 3억개로 오를 것이다. 롯데에도 의하지만 프라켓은 현재 1개 약 3엔 정도)라벨 게다가 물류코스트, 제조라인부터 금형까지의 생산코스트, 전체의 공정에 관하여 인건비 등등이 더해졌지만 이러한 제경비가 얼마나 오를 것인가는 정확하게는 알 수 없다. 단지 미국에서의 제조코스트를 일본과 비교하면 인건비는 물론 전력은 40%, 일본의 절반으로 해결된다고 할 수 있다. 게다가 일본의 PET병(뿐만 아니라 어쩌면 포장제품 모두이겠지만)의 가격을 생각할 바에는 스펙, 검품공정에 관한 코스트도 빠뜨릴 수 없다.

PET 수지가격을 생각할 때 자주

화제에 오르는 촉매는 극단적인 가격인상 재료로는 생각하기 어렵고 현재 안티몬(anchimon)촉매는 대강 1킬로그램 1,000엔, 여기에 대해 게르마늄촉매는 1킬로그램 20만엔으로 그 차는 200배. 그런데 PPM베이스로 전자는 2~3, 후자는 200~300으로 수지가격베이스로 환산하면 안티몬이 1킬로그램 3엔, 게르마늄이 6엔. 이것을 다시 1본의 bottle 베이스로 바꿔놓으면 촉매에 의한 가격차는 병 1개당 기껏해야 1자리수의 단위에 그치기 때문이다.

PET병의 가격혼란의 직접적인 요인으로서 수입 패리슨의 존재가 지적되고 있지만 적어도 지금까지 수입 패리슨이 상품화된 예는 없을 것이다. 인도네시아에서 수입된 패리슨은 1.5l 용량으로 15엔, 어느 일본의 포장기업이 판매를 전개한 것은 같은 용량으로 12엔, 게다가 대만제, 한국제는 똑같이 12엔의 판매가격으로 ‘상륙’됐지만 물성상의 문제, 결국 스펙의 어려움이 있어 상품화에는 이르지 못했다고 한다.

2. 계란분야 급성장 기대

A-PET시장도 이제 당분간 기대를 모을 것이다. 실체경제의 장기적인 저미(低迷)나 기세를 늘리는 가격파괴동향 등 각종 역풍상황, 관계자 중에서는 너무 빠른(종래와 비교해서) 보급이 지배적인 견해가 되고 있다.

보급의 자극제로서 뜨거운 기대를 모으고 있는 것이 계란팩 시장으로 연간 대상규모 100억엔을 웃도는 고수준의 안정수요를 전제로 종래의 GMS나 유력 편의점, 생활협동조합

에 가입한 중소기업의 수퍼, 생활협동조합이 대략 작년 가을경 부터 일제히 A-PET제 계란팩의 요구를 표면화하고 있기 때문이다(이러한 신규 수요가는 사실은 포스트PVC派에서는 없고 포스트P派가 많은 것이 실제). 금년 그리고 내년부터는 ‘대기업으로의 납입은 거의 끝났다. 이제부터는 중소소매유통의 채용이 본격화되는 시대’라고 중소소매업으로 향한 A-PET제 계란팩의 가일층 침투를 예측하는 경향이 높다. 일부의 유력 관계자에 따르면 이미 작년 후반부터는 종래 염화비닐제 계란팩(시트)을 제조해 온 메이커인 ‘A-PET제 계란팩 메이커’로의 업체변화도 두드러진다고 한다(성형단계에서는 이미 A-PET화는 급속하게 진행되고 있다). 그것 뿐만이 아니다. 관계자의 이런 예측배경에는 실제의 상담에 더해 가까운 민간자본(완전하게 장사로서 독립할 수 있다)의 PET리사이클기업이 탄생, 이 포장재 ‘팔기’의 하나인 ‘환경적성’이 일층 효과를 올린다는 선견지명도 있을 것이다.

염화비닐제 계란팩이 소매유통업에 일제히 보급된 것은 약 10년전. 일부 용기메이커가 13자리의 바코드를 고안한 것이 계기가 됐다. POS 대응을 실현하고 대형수퍼 채용으로의 길을 열었기 때문이다.

계란팩용 시트의 연간규모는 약 3만 6천톤으로 현재 이중 PVC가 약 50%, PS가 약 30%, 그리고 A-PET가 약 10%가량을 점하고 있다. 과연 앞으로 이 10%가 어느정도 포인트를 신장시킬 수가 있을 것인가가 PET시장에 관계되는 주목적의 하나임에 틀림이 없다.

3. 탈유리화에 자연히 PET-P

PET병 시장을 전망할 때 다이렉트 블로우병의 존재를 빠뜨릴 수 없다. 여러가지 평가를 받는 가운데 수요는 착실히 확대하고 있기 때문이다. 신시장은 앞으로 어떤 양상을 보일까. 세계에 앞선 'PET-P' (町田 플라스틱제조의 다이렉트 블로우 PET병의 상품명, 종래의 다이렉트 PET병으로 안약용기 등과 비교해 대형사이즈)의 상품화를 성공시킨 신시장의 최대 연출가가 된 町田플라스틱(株)의 町田茂전무에게 시장의 인식 등을 들어 보았다.

"LDPE, HDPE, PP는 물론 염화비닐제 병도 종래는 물론 현재에서도 각종 사이즈를 상당량 제조판매하고 있습니다. 최근에는 일부에서 완전분해성수지나 TPX제 병의 제조에도 착수하고 있고 결국 각종 수지제 병제조를 전개해 가고 있지만 그러한 우리들의 입장에서 보더라도 최근 PET제 병에 대한 필요성의 높음은 두드러집니다. 간단히 말해서 최근 우리들이 받는 상담, 주문은 화장품분야에서도 식품분야에서도 염화비닐용기의 이야기 등은 전무하고 이제 1년예산은 모두 PET였습니니다. 병에 있어서 PET화의 흐름은 이미 압도적이라고 느끼는 바입니다. 실제느낌으로 말하면 PET로의 주문은 더욱 높아질 것이라 예측하고 있습니다.

이제와서 PET로의 필요성이 한층 높아지는 요인으로서 아마 여러가지 지적이 가능하겠지만 우리로서는 결국 이 소재가 지닌 특질로의 평가의 높음이 커진 것이라 판단하고 있습니다. 보다 구체적으로는 투

명하고 광택이 우수한 점. 특히 일본시장은 구미와는 달리 내용물이 보이지 않는 용기는 시장에 받아드리기 어려운 사정이 있습니다만 적성평가를 전제로 광택이 뛰어나고 투명한 소재라 하면 결국 PET가 되고 그 외의 여러가지 점을 고려하더라도 이제 당분간 PET시대는 점점 본격화될 공산이 크다고 생각합니다.

유리에 관해서는 화장품용기를 제조하는 메이커가 감소하고 있는 사정도 당사로의 거래를 늘리고 있는 유력한 요인이 되고 있는 것 같습니다. 소롯트일지라도 반자동제조의 유리병은 작업환경의 호전, 작업노동자의 감소 및 고품화가 되고 메이커 감소, 결과적으로 우리들에게로 거래를 촉구하고 있는 것이겠지요.

수요자라는 입장에서 말씀드리면 성형기는 유감스럽지만 일본산기계는 수입기계와 비교해 아직도 미치지 못하는 것이 사실입니다. 그래도 성형기능자체는 상당히 개선돼 왔지만 생산성의 면에서는 수입기계가 훨씬 앞선 것이 현실입니다. 이 시장도 역시 코스트의 개선이 큰 테마이고 어떻든 좋은 병이나 용기를 제조할 수 있더라도 필요이상으로 시간을 요하는 기계는 구입할 마음은 없게 됩니다. 양질의 병이나 용기를 빨리 제조할 수 있는 일본산기계의 등장을 기대하는 바입니다. 레진에 관해서 대충 말하면 가격은 수입품이 물성은 일본산이 우수합니다. 낙하강도든, 품질안정성이든 여러가지 품질은 일본산이 우수하지만 우리들은 외제품과 일본제품과는 적절히 구분해 사용하고 있습니다. 그러나 이 자리에서 가장 강조하고 싶은 것

은 역시 금형으로 이것은 이제 압도적으로 수입품이 두드러집니다. 일본의 금형 관계자에게는 꼭 외제품을 배워 제품의 향상을 크게 기대하는 바입니다."

4. 특히로 본 PET계병의 내열화

일본의 PET병 시장의 두드러진 특징의 하나로써, 내열 병(bottle) 기술의 발전을 빼놓을 수 없다. 음료용 PET 병의 상품화는 늦었지만, 내열병의 개발, 생산기술은 계속해서 세계를 리드해 왔기 때문이다. 열 살균 직후에 병에 충전하는 커피, 차류, 주스 등 내열화를 재촉하는 각종 인기 음료가 '발전'을 자극한 것에 대해서는 더이상 언급할 필요도 없을 것이다. 더우기 최근에는 내열 샤워 대응의 병도 상품화되고 있을 정도이니, 내열성 PET 병의 제조기술은 일본의 포장업체가 세계에 자랑할 만한 유수의 실적이라 할 수 있다. 그리고 현재 내열병이 '특허부족'을 둘러싸고 새로운 관심을 불러 일으키고 있는 것도 주지의 사실이다.

4-1. 배경

이번엔 PET계 병의 내열화에 대해 소개하기로 한다. PET병 연구의 효시는 듀폰의 Wyeth. N. C가 효시로 알려져 있다.

사출성형된 PET의 유저 패리슨(프리폼)으로 2축연신배향 PET병을 만드는 방법은 이미 1960년대 초에 검토되었다.

2축연신배향 PET병의 성형법(배향블로우 성형법)으로써는 이전의 US 3733309, US 3795150 등에서

볼 수 있다.

PET수지가 병으로 실용화된 지는 약 20년이 되는데 플레허 플라스틱은 당시는 섬유 불량속에서 PET수지의 섬유 이외의 새로운 용도 개척으로써 병용기를 사용하였고 그 후 1982년의 식품 위생법 개정에 의해 PET병의 붐이 일어, 오늘날과 같은 성황을 보이게 되었다.

2축연신병으로써 뚜렷한 신장을 보이는 것이 내열병이다. 1992년에는, 1.5리터로 환산해서 약 10억본이 생산되어 bottle용 수지의 약 50%에 달한다.

PET수지 자체는 ▲식품 위생상 안전하다(첨가물이 없다). ▲투명성이 뛰어나다. ▲가스 차단성이 우수하다. ▲연소 칼로리가 적다. ▲유독가스를 발생하지 않는다 등의 이점이 있다. 또 PET병은 보통 사출성형에 의해 2축연신 블로우병으로써 형성 되는데, 이 배향블로우에 의해 가스 차단성, 투명성, 강도가 더욱 올라가는 등의 물성향상을 볼 수 있으나, 내열성 면에서는 그 유리 전이점이 약 70℃로, 결코 만족스러운 수치는 아니다. 청량음료 중, 충전을 요구하는 수요가 증가하고 있다. 즉 과즙음료, 새로운 음료라 불리는 스포츠드링크, 우롱차, 보리차류, 커피음료, 홍차, 미네랄 드링크 등은 무균충전 등의 경우를 제외하고 고온 충전이다. 주스 등의 과즙음료나 우롱차 등은 85℃ 전후의 온도에서 열간 충전된다. 종래의 PET병은 85℃의 온도에서 열간 충전하면 크게 변형된다. 또, 입구 부분은 패리슨의 목부분이 늘어나지 않기 때문에 강도가 매우 낮고 열에 의한 수축변형이 커, 병에 고온의

액체를 충전할 경우 내열성, 봉합성이 떨어지고 변형되어, capping불능이 되는 등 고온 충전을 할 수 없는 단점이 있었다. 그 때문에 마개부분, 몸통부분, 바닥부분 등에 다양한 내열성 개량의 연구가 채택되었고, 내열수지와 다층화방법도 검토되어 실현화 되고 있다.

特開昭 47-4591, 特開昭 47-4592에는 PET용기를 블로우 성형으로 성형 하는 방법이 분명하게 표시되어 있다. 그러나, 이 방법으로 만들어진 블로우용기는 내충격성이 떨어지고 내열 수축성이 나빠서 내열성을 향상시키면 용기가 불투명해지는 결점이 있었다.

길야공업소에서는 고온 충전을 위한 설계로써 리브(rib)를 덧붙이는 연구를 해서 입구부분의 수축을 없애고 capping 정도를 확보하고 있다.

이 회사는 입구부분의 백화처리, 몸통부분 열처리 등 3개의 특허를 확립해 1983년부터 여간충전 과실음료 등의 분야에 참여했다.

特開昭 49-44073, 特開昭 56-49736(길야공업소)에는 사출성형에 의해 만들어진 패리슨을 가열급냉시킨 후에 그 구경부를 꼭 잡게 해서 가열하면서 입구부분에서 바닥면으로 밀어내림으로써 세로 방향으로 연신시켜 얻어진 패리슨에 이어 블로우 성형을 해서 투명성, 물성을 개선하는 開始가 있다.

特開昭 51-81851에는 중합도 및 냉각결정화 특성을 특별히 정함으로써 균일한 두께와 투명성 좋은 PET병을 얻는 開始가 있다.

特開昭 52-126376, 特開昭 58-4611에는 면배향도 파라미터로 규정

한 고배향도부분, 저배향도부분, 무배향도부분을 135℃ 이하의 온도로 열처리함으로써 열변형, 수축이 없는 용기를 만드는 開始가 있다.

4-2. 마개부분(구전부)의 내열성 개량법

PET병의 마개부분은 성형시에 연신되지 않고 배향되어 있지 않으며 결정화도도 낮다. 고온충전라인에서는 마개부분 및 캡의 내면을 살균하므로, 충전 capping, 횡전(옆으로 굴림)시킬 때, 마개부분의 수축이나 capping정도상 마개부분의 내열이 필요하게 된다.

마개부분의 내열성 개량법에는 다음과 같은 것이 있다.

• 내열수지의 넥인서트(neckinserter)방식

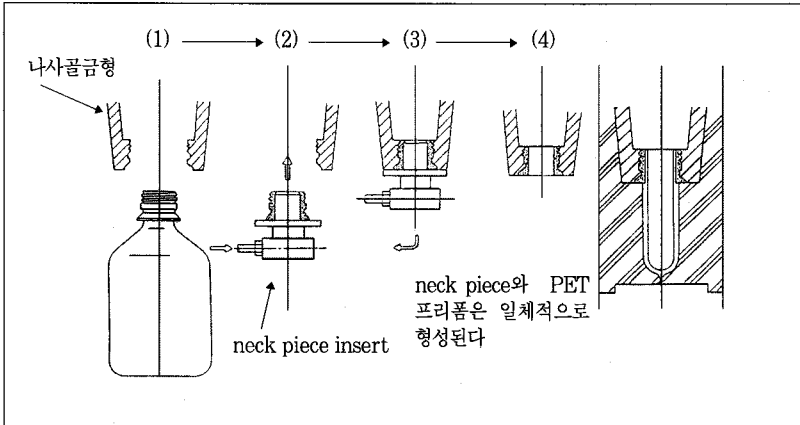
이 방법은 미리 만들어진 내열성 있는 수지의 넥피스(neckpiece)를 사출성형시에 동시에 삽입하는 방식이다(그림 2). 넥피스의 재료로써는 내열성 있는 폴리카보네이트(PC), 폴리아릴레이트(U-polymer) 등이 있고, 최근에는 결정화시킨 PET제도 검토되고 있다.

• 마개부분 결정화 방법

特開昭 53-110669, 特公昭 59-15807(동양방직)에는 PET의 중공성형시에 공기를 불어넣기 전의 패리슨의 마개부분, 혹은 공기를 불어 넣은 후의 용기 또는 병의 마개부분을 용해로파라미터 8.0~12.0의 값을 갖는 용제로 처리하는 開始가 있다.

特開昭 55-12031, 特公昭 61-35056(길야공업소)에는 2축연신

[그림 2] neck piece insert 방식



[표 2] PET병의 회수율(95년 5월 13일 PET병 협회 작성)

구 분	회수량 톤	생산량 톤	회수율 %
1991년	42	107,622	0.03
1992년	176	115,991	0.2
1993년	528	123,798	0.4
1994년	1,366	150,282	0.9
1995년	2,500	153,000	1.6

비고) • 1995년의 수치는 예측치
 • 생산량은 제2종 지정 PET병(청량음료, 장유, 주류)

PET병 수지제 용기로서, 2축연신된 몸통부분과 연신되지 않는 입구부분, 그 입구부분의 하단에 형성된 무연신의 둥근모양을 가진 돌기부로 이루어져 입구부분과 그 돌기부가 백화결정화돼 있고, 또 둥근모양을 가진 돌기부로부터 아래방향의 몸통부분이 가열처리되어 있는 내열병의 開始가 있다.

特開昭 55-79237, 特公昭 58-4610(길야공업소)에는 포화폴리에스테르수지제 병에 있어 구경부를 뺀 부분이 2축연신돼 투명하게 형성되고, 구경부는 중간소재형성시에 성형된 완성구경부가 연신되지 않은 채로 유지되고 있으며, 그 구경부 중 입구의 끝부분만을 열처리에 의한 결정화의 백화부로 한 것을 특징

으로 하는 가열충전, 또는 충전후의 열살균에 건디는 포화폴리에스테르수지제병의 開始가 있다.

特開昭 54-68385, 特公昭 59-33101(길야 공업소)에는 포화폴리에스테르수지제 병에 있어, 2축연신되어 투명하게 형성된 몸통부분과 미연신된 목부분을 갖고 있으며, 목부분의 두께는 몸통부분보다 두껍게 성형되어 있고, 목부분이 열처리에 의해 결정화(백화)되어 있는 것을 특징으로 하는 포화폴리에스테르수지 연신블로우 성형병의 開始가 있다.

그러나, 그 백화에는 결정화온도에 있어서의 장시간의 유지보존이 필요해 입구부분차수제도를 확보하기가 어렵고, capping에 의한 입구

부근 밀봉에도 다양한 연구가 필요하다.

特開昭 55-51525, 特公昭 62-25491(길야공업소)에는 PET수지병의 입구부분을 특정의 온도로 가열해 수지를 결정화시키는 2축연신성형병의 입구부분강화방법의 開始가 있다.

特開昭 59-172113(삼릉수지)에는 마개부분을 백화해 그 부분의 평균결정화도를 28~36 vol %로 함으로써 마개부분의 내열성과 내충격성을 향상시킨 PET병의 開始가 있다.

特開昭 63-192216(북해제관)에는 목부분의 상단에서 하단을 향해, 적어도 그 외표면을 미연신으로 백화결정화해서 고온충전, 고속capping에 건디는 PET병의 開始가 있다.

特公昭 61-35056에는 병성형후에 목부분을 가열해 결정화(백화)해서 입구부분의 내열성을 향상시키는 開始가 있다.

特開昭 62-208345(삼릉수지)에는 마개부분을 결정화에 의해 백화시킨 PET병에 있어, 백화부분의 결정화도를 특정범위로 한정함으로써 마개부분의 내열성, 내충격성을 향상시키는 開始가 있다.

特開平 1-166930(크롭)에는 패리슨의 상단을 heat set한 후에 거기에 입구옆의 구획을 일체적으로 성형함으로써 용기의 입구(구축)구획을 할 수 있게 한 開始가 있다.

實開平 2-8708, 實開平 7-6085(북해제관)에는 입구꼭대기부분의 전주와 입구부분의 바깥쪽에 폴리리얼수지를 사용해 입구부분에 내열성을 갖게 한 PET용기의 開始가 있다.

特開平 6-127544, 特公平 7-5126(메이호)에는 연신블로우병의

패리슨을 성형할 때, 병의 목부분에 대응하는 패리슨금형의 일부를 움직이게 함으로써 목부분의 결정배향을 일으켜 내열성을 향상시키는 開始가 있다.

4-3. 병 몸통부분 (또는 전체) 열처리 방법

병 몸통부분은 2축연신대 있고 배향결정이 잘 돼 비결정보다 내열성은 좋지만 2축연신시에 잔류변형이 있다. PET병에 뜨거운 물을 충전한 경우의 용기의 수축률과 연신온도의 관계의 예를 [그림 2]에 나타냈다. 연신온도가 높을수록 용적수축률이 적어지고 있다. 그러나, 연신온도가 105℃인 경우에도 85℃의 hot fill로 약 9%의 용적 수축률이 된다. 이것으로는 충분치 않아 내열PET병을 얻으려는 블로우금형내에서 다시 heat set이 행해진다.

내열성을 향상시키기 위해서는 결정화를 더욱 촉진하고, 동시에 잔류변형을 없앨 필요가 있다. 일반적으로, 연신블로우금형의 온도를 100~130℃ 정도로 올려 블로우와 동시에 금형내에서 heat set(열처리)하는 방법이 채택되고 있다.

heat set의 방법에는 [그림 3]과 같은 두가지 방법이 제안되고 있다.

즉, 1몰드법과 2몰드법이 그것이다.

1몰드법이란, 온도가 높은 금형내에서 블로우와 heat set을 한 후 동일 금형내에서 냉각 공기를 불어 넣어 용기가 변형되지 않는 온도까지 냉각시켜 금형에서 꺼내는 방법[그림 3(1)]이다.

2몰드법이란, heat set과 냉각을 각각의 금형에서 행하는 것이다. 고온의 제1성형 금형에서 블로우와

heat set을 하고, 냉각시키지 않고 제2 성형금형으로 옮겨 이 금형내에서 다시 블로우와 heat set을 하는 방법[그림 3 (2)]으로, 1몰드법 보다 성형시간을 단축할 수 있는 이점이 있다.

特開昭 51-53666(A/S 하우스도르츠브플라스틱)에는 용융폴리에스테르프랑크(패리슨)가 금형雄部に 吐出되어 그곳에서 그 폴리에스테르의 결정화를 피할 수 있는 약 100℃의 온도까지 급냉되고, 이어 금형웅부위에 형성된 프랙크(패리슨)가 블로우금형(몰드)에 보내져 소정형장에 블로우성형되어, 열안정화금형(몰드)으로 안정화 된 후 냉각되는 開始가 있다.

特開昭 54-88481, 特公昭 58-50177(동양방직)에는 PET유저패리슨으로부터 2축배향블로우병을 만드는데 있어, 패리슨을 연산 온도로 할때 병의 목부분으로 부터 어깨부분 및 바닥부분에 상당하는 부분의 온도를 병의 몸통부분에 상당하는 패리슨의 온도보다도 1~20℃ 높이지도록 온도분포를 줄인 후, 병의 목부분에 해당하는 금형부분의 온도가 몸통부분의 그 온도보다 낮은 온도로 하고, 동시에 연신로드(load)와 주입하는 기체의 온도도 몸통부분에 해당하는 패리슨의 온도보다 낮은 조건에서 성형함으로써 고온 내용물의 충전시의 변형, 수축 등이 적은 열안정성이 우수한 2축배향블로우병을 만드는 開始가 있다.

特開昭 54-148068(제인)에는 특정의 식을 만족하는 온도, 시간에서 열처리해 내열성을 개선하는 開始가 있다.

特開昭 55-9850, 特公昭 59-

35857(동양제관)에는 결정화온도 이하의 온도로 가열한 패리슨을 온도 50℃의 금형내에서 연신변형해서 얻어진 연신PET용기를, 결정화온도 이하의 50~90℃의 온도범위에서 15초~30분간 열처리해서 수축을 촉진하는 開始가 있다.

特開昭 52-126376에는 금형에 온도분포를 주어 열고정하는 開始가 있다.

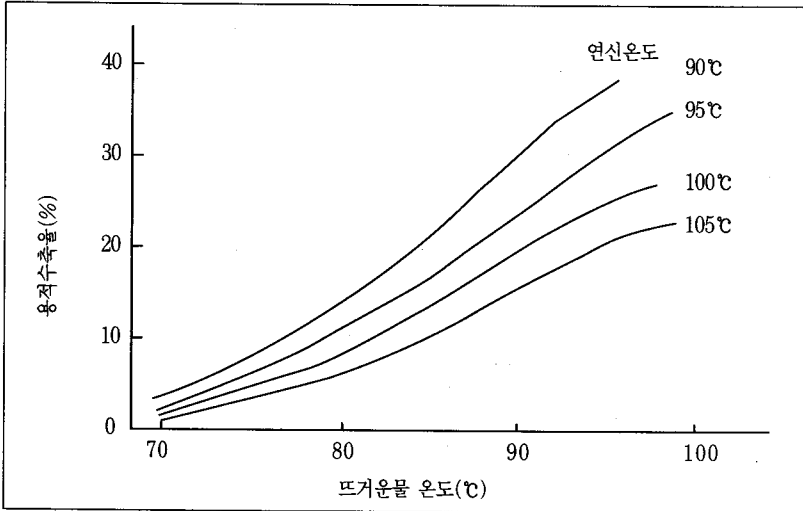
特開昭 54-41973, 特公昭 59-6216(동양제관)에는 수지의 용점 또는 연화온도 이하의 온도에서 용기의 배향부를 열처리하고, 이와 같은 금형에 냉대를 도입해 냉각하는 내열 연신병의 開始가 있다.

特開昭 54-143381, 特公昭 59-35333(동양방직)에는 용기 목부분, 목부분에서 어깨부분 및 바닥부분에 해당하는 패리슨 부분의 온도를 용기 몸통부분에 해당하는 패리슨 부분의 온도보다 1~20℃ 높아지도록 온도분포를 만들고, 2축연신 후 PET의 유리 전이점(Tg)보다 20℃ 이상 낮은 온도범위에서 열처리해 열수축률이 2%이하인 투명 PET 용기 제조방법의 開始가 있다.

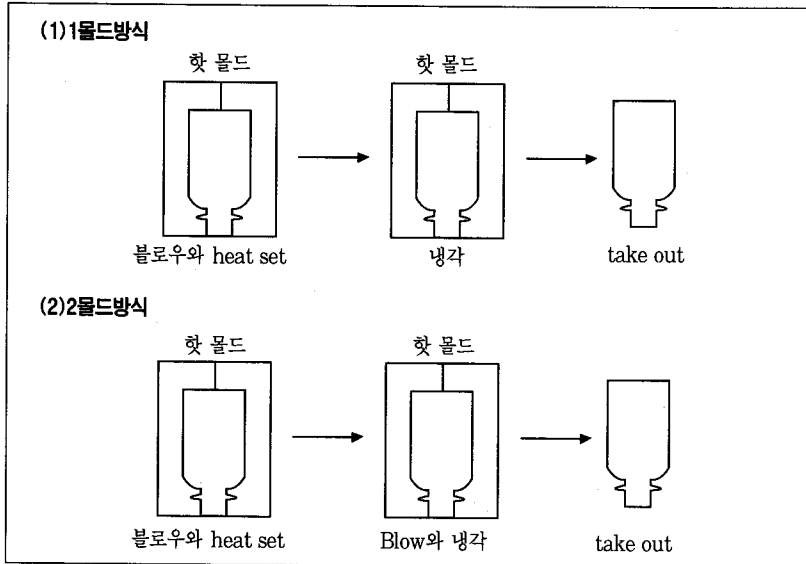
特開昭 55-9850, 特公昭 59-36857(동양제관)에는 결정화온도 이하의 온도로 가열한 패리슨을 실내 내지 50℃의 금형내에서 연신성형해 얻어진 연신PET용기를 결정화온도 이하인 50~90℃의 온도범위에서 15초~30분 열처리해서 수축을 촉진함으로써 경시수축이 적은 연신 PET용기를 얻을 수 있는 開始가 있다.

特開昭 55-113534, 特公昭 59-56335(제인)에는 IV값이 0.55이상의 PET로 이루어진 용기를 2축연신

[그림 2] 이축연신 배향병의 용적수축률



[그림 3] heat set 방식



블로우 성형할 때, 공기주입 팽창을 가압수증기로 함으로써 열수축이 적은 용기의 제조방법의 시작이 있다.

特開昭 57-105320, 特公昭 58-41182(동양제관)에는 내층이 PET이고, 외층이 PET보다 열전도율이 적은 가소성 수지로 이루어진 2축연신 다층용기를 열고정해 열간충전 가능한 용기를 만드는 시작이 있다.

特開昭 57-12617(삼릉수지)에는 PET병의 열처리, 냉각공정을 병의 연신공정에 편입시켜 금형내에서 연신성형하고 병의 외주면을 금형내벽에 밀착시킴으로써 열수축 변형을 방지하는 시작이 있다.

特開昭 60-112419(삼릉수지)에는 결정온도 이하에서 블로우성형한 중간병을 금형내에서 열처리한 후, 병

내에 냉매를 주입해 냉각함으로써 병의 품질 분산을 없애는 내열PET 병의 시작이 있다.

特開昭 63-78723, 特公平 7-4848(길야공업소)에는 유저패리슨을 반구모양으로 팽창시킨 바닥을 포함하는 몸통부분 전역의 두께가 거의 균일한 2차 성형품으로 2축연신블로우하는 1차 연신성형공정과 앞의 2차 성형품을 그 바닥부분의 중앙부분을 안쪽으로 함몰 변형시키고, 최종제품 형상과 바닥부분과 근사한 바닥부분으로 변형시켜 3차 성형품으로 성형하는 바닥부분 성형공정과 이것을 다시 블로우성형하는 2차 연신성형공정을 순서대로 행함으로써 내열강도, 기계강도가 우수한 제품을 얻는 2축연신블로우 성형법의 시작이 있다.

特開昭 62-144929(산촌유리)에는 지에치렌글리콜 함유율이 적은 PET수지와 내열성 수지의 다층 구조를 갖고, 2축연신 후 그 몸통부분을 heat set함으로써 내열성이 우수한 합성 수지병을 얻는 시작이 있다.

特開平 2-165911(삼정석유화학)에는 포화결정성 폴리에스테르 수지를 용점이상의 온도로 가열하고, 용융상태에서 성형기에 공급해 성형하고, 성형체의 결정화온도를 측정함으로써 투명성 및 치수안정성이 우수한 중공용기를 얻는 시작이 있다. 特開平 2-165912(삼정석유화학)에도 유사한 시작이 있다.

特開平 6-293085(펩시코)에는 PET용기의 효과적인 열처리방법, 즉 분자배향의 정도가 다른 복수부분을 각각 선택적으로 각각의 결정화에 적합한 온도로 열처리하는 시작과 마지막으로 마무리 수단내에서

sizing하는 開始가 있다.

特開平 7-40429(길야공업소)에는 프리폼의 열처리방법과 그 장치의 開始가 있다.

特開平 7-40955(동양제관)에는 프리폼을 블로우성형해 얻어진 2차 성형품을 적외선 가열에 의해 단시간(0.3~5초), 정해진온도(140~220℃)로 가열해 열결정화 시키는 開始가 있다.

4-4. 더블 블로우방식

2축연신블로우 PET병의 결정화 온도를 30~45%로 열처리에 의해 높이는 방법이 있다. 이렇게 함으로써 투과성을 저해하지 않고 Tg가 70℃에서 100℃로 향상되고 산소, 탄소가스의 투과도는 1/2이 된다. 즉, 사출성형된 가열상태의 프리폼을 1차 블로우 성형하고, 최종제품인 용기보다 적어도 그 높이가 큰 1차 블로우 성형품을 열수축시킨 후에 2차 블로우성형해 내열PET용기를 얻는 기술은 이미 널리 알려져 있다.

特開昭 56-105935, 特公昭 61-29858(삼릉수지)에는 가열한 패리슨을 정해진온도의 금형내에 셋트하고, 열처리해서 얻어지는 중간병을 소정의 금형내에 셋트 재팽창시킴으로써 열안정성이 양호한 병을 만드는 開始가 있다.

特開昭 62-30019(길야공업소)에는 미리 원하는 형상으로 성형된 프리폼을 정해진 온도에서 2축연신블로우 성형해 1차 중간 성형품을 성형하고 이어 특정온도로 가열처리해 열수축변형시켜 2차 중간성형품으로 성형하고, 이 2차 중간성형품을 완성품인 병체에 블로우성형함으로써

열수축에 대해 높은 내열성을 나타내는 병체를 얻는 開始가 있다.

오버블로우라는 시델사의 heat set프로세스를 [그림 4]에 그 예를 나타냈다. 이 회사가 개발한 heat set프로세스(SCRF기)는 우선, 블로우스테이션에서 병의 최종치수의 150%사이의 1차블로우품을 만들고, 이어 곧바로 회복스테이션으로 옮겨 200℃의 고온 하에서 약 30초 방치해 열수축시킨다. 이 때 병의 온도는 약 170~180℃에 달한다. 이어 100℃로 조절한 성형금형으로 옮겨 최종 제품형상으로 블로우한다. 이 방법으로 45% 결정화한 병을 600~800병/hr/금형의 능력으로 할 수 있다. 비열처리범용기는 그 능력이 1100병/hr/금형이기 때문에 heat set에 의해 그 능력이 약 6~7할로 떨어진다.

特開昭 62-270316(시델)에는 프리폼의 경부를 특정의 온도, 시간에서 열처리하고, 이어 몸통부분을 가열하고, 구하는 최종용기보다 약간 큰 치수로 성형 후 냉각하고, 몸통부분만을 180~220℃에서 1~15분 가열, 마지막으로 80~100℃에서 2~6초 성형하는 開始가 있다.

特開平 7-68633(시델)에도 유사한 프로세스의 開始가 있다. 그 제조방법을 특허명세서로부터 설명하면 우선, 최종제품의 형상, 치수에 적합한 용기의 목부분을 제외하고, 무정형PET로 이루어진 예비성형물(프리폼.패리슨(1))의 몸통부분만을 적어도 PET의 연화온도 이상으로 가열해, 제조해야 하는 최종용기의 치수에 대해 높이가 약 20%, 횡폭이 약 0~30% 큰 치수의 중간 용기를 형성 (2) 한편, 중간용기의 형성

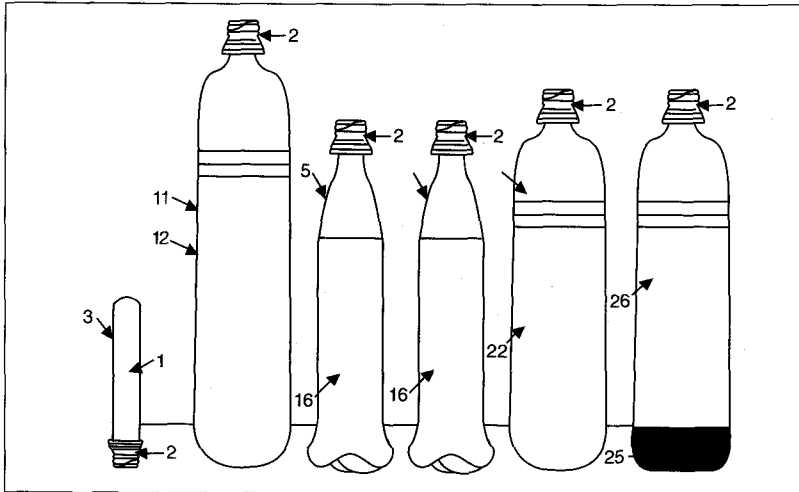
된 벽을 약 5~40℃의 온도로 냉각하고, 이어 이 중간 용기의 몸통부분을 1~5분간, 160~240℃로 가열 (3), 목부분만이 결정화 되기에 알맞은 온도와 시간조건 하에서 몸통부분의 가열시간중, 항상 또는 그 일부 시간에서 목부분을 가열하고, 목부분을 천천히 냉각 (4), 이어 수축된 몸통부분과 결정화된 목부분으로 이루어진 중간용기의 몸통부분을 다시 약 2~6초간 내열성 있는 최종 용기치수, 형상으로 성형하는 (5)방법이다. ([그림 5]에 성형과정에서의 그 치수 변화를 나타낸다.)

Krupp Corpoplast사도 95℃까지의 hot fill이 가능한, 유사한 2단(스테이지) 열처리연신블로우 성형법(Corpothorn)을 BT60기로 개발하고 있다. 그 능력은 300~350병/hr 금형이라고 한다.

또, 이 회사는 Monothern 열고정 프로세스를 B80E기로 개발했다. 이것은 패리슨을 95~105℃까지 가열해 최종제품의 치수에 맞춰 블로우 성형한 후, 150~160℃에서 수초간 금형내에서 유지시킨다. 병내부를 냉각하고, 금형에서 신속하게 꺼낸다. 이렇게 해서 변형이 없는 제품을 얻을 수 있다. 그 능력은 350~500병/hr/금형이고, 결정화도는 약 35%로 max88℃의 내열성이 있다. 또, 병 몸통부분의 벽과 바닥부분의 치수분산이 종래보다 감소되었다.

特開昭 63-178022, 特公平 7-4849(길야공업소)에는 2축연신블로우 성형 후, 재가열해 잔류응력을 제거하고 재블로우해서 완성품을 하는 더블 블로우 성형공정에서 2축연신블로우 성형되고, 또한 앞의 재블

(그림 5) PET병 성형 과정



로우 되기 전의 용기에 가스차단성이 우수한 열수축성 봉투를 덮어 용기 본체에 밀착시킨 가스차단성 적층용기 제조법의 開始가 있다.

特開昭 63-230318(오에스. 일리노이)에는 2축연신한 용기에 부분적인 결정화도를 일으키기 충분한 시간만큼 내부 기압에 의해 열금형 및 금형베이스와 그 용기 사이의 접촉을 유지함으로써 열금형을 용기의 수축이나 바닥부분의 변형없이 열수있게 하는 開始가 있다.

4-5. 병 바닥부분의 내열화

프리폼 바닥부근은 블로우 성형해도 충분한 2축연신이 이루어지지 않아 승온시의 기계적 강도, 내열압에 문제가 있었다. 그 때문에 용기 바닥부를 강화하기 위해 프리폼의 단계에서 바닥부를 미리 가열결정화해 두는 몇가지의 방법이 검토되었다.

特開昭 58-10878, 特公昭 54-57330, US, 3,468,443

特開昭 52-114661, 特公昭 58-

37895(청목고)에는 유저패리슨을 스플주위의 바깥 바닥면이 바닥금형에 닿을 때까지 연신로드에 의해 연신하고 이어 블로우 성형한 후(또는 할 때)연신로드 선단의 연신헤드를 애대로서 공간부에 삽입한 스플을 바닥 금형내의 압압부재에 의해 편평화함으로써 바닥부의 백화를 막고 바닥부의 강도를 올리는 開始가 있다.

特開昭 54-88966, 特公昭 60-23016(길야공업소)에는 포화폴리에스테르계 패리슨을 특정온도의 금형내에서 블로우 성형한 후 바닥부분을 별도로 가열, 냉각함으로써 열변형하기 어려운 병을 얻는 開始가 있다.

特開昭 55-73517, 特公昭 58-58215(동양제관)에는 유저콜드 패리슨의 바닥부분을 수지의 용점 또는 그 이상의 온도로 가열한 후 냉각하고 이 열처리한 유저패리슨을 성형온도로 가열하고 2축연신블로우하는 開始가 있다.

特開昭 60-2330(길야공업소)에는

2축연신블로우 성형으로 성형된 PET수지계 병의 바닥부분만을 가열 결정화시킴으로써 내용물 충전 후의 내압, 살균시의 가열에 견디는 병을 성형하는 開始가 있다.

特開昭 60-2331(길야공업소)에는 2축연신블로우 성형으로 성형된 PET수지계 병을 내부 부터 냉각하고 그 병의 바닥부분 바깥쪽의 주눅부를 냉각하고 병의 바닥부분을 가열, 결정화 시킴으로써 내용물 충전 후의 살균시 가열에 견디는 병을 성형하는 開始가 있다.

特開昭 60-62128(삼릉수지)에는 연신로드의 선단을 미리 가열해 두고, 연신로드로 유저 패리슨을 축방향으로 연신해 블로우 성형해서 바닥부가 매우 강한 병을 성형하는 開始가 있다.

特開昭 60-110638(길야공업소)에는 다리부분(각부)을 빼고 병바닥 전체가 열처리에 의해 결정화의 백화부가 잘 되어 있어 향료나 알콜계 액체 등의 알콜계 성분을 함유하는 내용물을 수납해도 바닥부가 크레이징이나 열변형을 일으키지 않는 開始가 있다.

특개소 60-172636(길야공업소)에는 용기바닥부에 그 중심으로부터 방사모양으로 복수의 두께리브를 형성하고, 바닥부 및 리브의 주변부분을 결정화함으로써 용기 바닥부의 내압 내열 강도를 향상시켜 안정된 형상의 용기를 얻는 開始가 있다.

特開昭 61-244738(동양제관)에는 결정성 PET수지로 이루어져 적어도 몸통부분은 2축방향으로 연신배향되고, 바닥부는 외면측 또는 내면측으로 돌출된 복수의 리브를 갖고 있으며, 또한 유백화 되어 있는 부분을

갖는 내열성, 내열압변형성, 내충격성이 우수한 바닥부를 갖춘, 열간충전해도 바닥부가 처지지 않는 2축연신 성형용기의 開始가 있다.

特開昭 62-146137에는 보텀(bottom)부에 리브를 방사모양으로 배치함으로써 바닥부를 배향 결정하고, 내열성을 개선하는 開始가 있다.

特開昭 62-39443(길야공업소)에는 바닥중앙에 위치해 2축연신성형의 무연산부분이 된 중심부를 열결정에 의해 백화시킴으로써 병전체의 내열성을 향상시키는 開始가 있다. 그 밖에 特開昭 62-193938, 그러나 이들 방법은 용기바닥부를 결정화시킨 프리폼이기 때문에 연신블로우 성형시에 연신로드 선단과 위치가 어긋나기 쉬워 연신이 균일하지 않게 되는 경향이 있었다.

特開昭 63-120631, 特公平 7-25130(길야공업소)에는 평탄한 가열판면에서 바닥부를 가열압해 열고정하는 2축연신 입구가 큰 성형용기의 바닥부 성형방법의 開始가 있다.

特開昭 63-122516(북해제관)에는 PET병의 1차패리스 바닥의 두께부를 정해진온도로 가열하고, 다시 전체를 정해진온도에서 열처리해서 결정화온도를 증가시킴으로써 내열성과 강도가 우수한 병을 얻는 開始가 있다.

特開昭 63-178932, 特公平 7-29650(삼릉수지)에는 내열성이 우수한 바닥부 형상을 갖는 연신블로우병의 開始가 있다.

特開平 1-85733(동양제약)에는 용기본체의 바닥부에 부분적으로 열결정시킨 열결정부분을 만듦과 동시에 바닥부의 열결정부 이외의 영역

을 모두 고연신배율로 연신함으로써 가열살균가능한 내열용기를 얻는 開始가 있다.

特開平 1-124546(동양제관)에는 상기(上記)와 유사한 용기본체의 바닥부에 부분적으로 열결정시킨 열결정부분을 만듦과 동시에 바닥부의 열결정부 이외의 영역을 모두 고연신배율로 연신하고, 열결정화에 의해 2중으로 경화처리함으로써 가열살균 가능한 내열용기를 얻는 開始가 있다.

特開平 1-153453(동양제관)에는 용기본체의 몸통부분 및 어깨부분을 배향성 결정성수지제의 내외표면층과 가스차단성 수지의 중간층으로 이루어진 적층체로 구성하고, 바닥부에 부분적으로 열결정화부를 만든 내열·내압용기의 開始가 있다.

特開平 2-106317, 特公平 6-22862(동양제약)에는 용기본체 바닥중앙부의 열결정화부의 표면적을 용기본체의 최대 몸통부분의 단면적의 0.2~15%로 함으로써 내용물의 가열살균시의 내압열성을 높이는 開始가 있다.

特開平 2-231123, 特公平 6-92112(동양제약)에는 상기의 개량으로써 연신로드선단의 위치를 결정하는 행정을 만든 開始가 있다.

特開平 2-305620, 特公平 6-88324(동양제관)에는 연신블로우 성형에 의해 형성되어 용기본체의 바닥중앙부와 구경부에 열결정화부분을 만든 중공PET용기에 있어, 그 바닥중앙부의 결정화도를 주변보다 낮게 함으로써 내열성을 잃지 않고 내충격성을 향상한다는 開始를 볼 수 있다.

特開平 4-144731, 特公平 7-

35085(일정ASB)에는 소위 더블블로우 방식에 의한 바닥부의 내열성을 개선한 2축연신블로우 성형용기 및 그 제조방법의 開始가 있다.

特開平 7-47591(전기화학)에는 자립성 2축연신 PET병 바닥부의 중심부 및 또는 그 중심부 주변에 존재하는 저연신 영역을 밀도가 1.337~1.360g/cm³이 되도록 반결정화시켜 내열성을 높이는 開始가 있다.

實願昭 60-72500(길야공업소)에는 원통형상의 몸통부 하단에 연설되는 반구모양의 바닥 하단부분을 안쪽으로 반전함몰변형시킨 구조의 합성수지제 2축연신 성형용기의 開始가 있다.

實開平 2-34414(산촌유리)에는 무연신의 입구부분과 연신이 불충분한 바닥부에 내열수지를 집중하고, 몸통부분을 PET수지만으로 형성한 내열성병의 開始가 있다.

4-6. 내열수지와외의 브랜드, 공중합 등 개질 및 내열수지와외의 다층화

• 내열수지와외의 브랜드

내열PET병의 결결은 그 열처리에 시간이 필요하기 때문에 사이클타임이 길어지는 것이다. 예를 들면 Krupp사의 6캐비티(cavity)금형의 B66기의 생산속도는 열처리 하지 않는 경우 1,100병/hr / 금형이지만, 핫필용 열처리를 하면 500~800.90℃, 내열열고정처리하면 350~500병/hr / 금형까지 떨어져 버린다.

생산능력을 떨어뜨리지 않고 내열성을 부여하는 접근방법으로써 내열수지와외의 브랜드를 들 수 있다. 내열수지와외의 브랜드의 일례로는 앞에 소개한 폴리에틸렌나프탈레이트

(PEN)수지를 PET에 브랜드함으로 써 PET의 내열화를 꾀할 수 있다는 것을 들 수 있다.

PEN수지는 산소차단성이 PET의 4~5배나 되어 PET와 마찬가지로 2축연신병이 가능하다. 그 유리전이점이 123℃로 높아 그 자체로 내열병이 되고, PET의 경우와 같은 번거로운 목부분의 열(백화)처리나 두께화를 하지 않고, 핫필과 레토르트(retort)가 가능하다.

[표 3]에 PET과 PEN의 병으로 했을 때의 물성의 대비를 나타냈다.

그러나, 현재 PEN의 코스트(cost)가 높고, PEN의 모노머(NDC)메이커 Acnoco사가 세계규모에서의 NDC생산설비를 가동시켜 가격이 어디까지 내려갈 것인가가 과제이며, 고가의 PEN수지 하나로는 코스트적으로 포장분야에서의 전개는 어려워 그 때문에 코스트퍼포먼스의 면에서 PEN수지를 PET에 섞어 내열성과 가스차단성 등의 성능을 개선하는 시도도 Acnocol Husky외에 볼 수 있다.

PEN수지에 PEN수지를 브랜드한 계열의 開始도 있다.

特開平 1-85732(유니타카)와 特開昭 58-90038에는 PET에 MXD-6 나일론수지를 브렌딩한 연신블로우 성형용 수지조성물의 開始가 있다.

特開昭 62-64726(길야공업소)에도 같은 開始를 볼 수 있다.

特開昭 63-92667, 特公平 7-17825(동양방적)에는 PET에 MXD-6 나일론 및 Tg가 80℃ 이상의 폴리카보네이트(PC), 폴리아릴레이트수지에서 선택된 1종의 열가소성수지를 함유하는 연신블로우 성형용 수지조성물의 開始가 있다.

特開平 6-305001(제인)에는 PC를 브랜드한 폴리에스테르중공형성체의 開始가 있다.

공중합 등에 의해 PET를 개질해 내열성을 드는 예도 있다.

特開平 7-47592(크랄레)에는 Tg가 80℃ 이상의 공중합폴리에스테르로 이루어지는 내열병의 開始가 있다.

特開平 7-48442, 7-48444(크랄레)에는 에틸렌글리콜 외에 특정의 지올을 공중합함으로써 85℃ 이상의 고온 충전가능한 폴리에스테르수지병의 開始가 있다.

特開平 7-89529(삼정석유화학)에는 이소프탈산을 10몰% 함유하는 공중합PET를 연신블로우하고, 열고정해 병몸통부분의 결정화도를 32~70%로 함으로써 비흡착성, 내열성이 우수한 병을 얻는 開始가 있다.

特開平 7-90064(제인)에는 고상중합에서의 고유점도 증가분을 특별히 정하고, 고상중합조건을 특별히 정함으로써 성형시에 문제의 원인이 되는 백분(흰가루)의 생성을 억제하여 투명성, 내열성 및 기계적 강도가 우수한 폴리에스테르의 開始가 있다. 特開平 7-90065, 7-90066(동양방적)에는 PEN계 공중합폴리에스테르의 開始가 있다.

· 내열수지와외의 다층화

내열수지, 예를 들면 폴리아릴레이트(U폴리머)를 중간층으로 하는 3층(PET/U폴리머/PET)의 패리슨(프리폼)을 공사출(코인젝션)로 성형하고, 이것을 블로우하는 방법이 일부 이루어졌다.

이 구성의 블로우 성형에서는 PET와 U폴리머의 연신온도조건이

다르기 때문에 핫패리슨법으로 이루어지고 있다.

特開昭 54-80367, 特公昭 62-46336(블록판인쇄)에는 최종용기의 입구부분을 제외하고, 축소한 형상으로 성형한 프리폼을 재가열후 금형내에서 연신함으로써 내열 투명성이 우수한 다층연신 중공용기를 얻는 開始가 있다.

特開昭 56-64839, 特公昭 58-41181(동양방적)에는 외층과 내층이 폴리에스테르수지이고, 중간층이 메탁시렌기 함유 폴리아미드수지인 다층패리슨을 특정조건하에서 연신해 가스차단성이 우수한 투명다층용기를 만드는 開始가 있다.

特開昭 61-259946, 特公平 7-10692(블록판인쇄)에는 용기몸통부분이 PET단층으로 하고, 그 목부분을 중간층이 폴리 카보네이트(PC)수지, 방향족폴리에스테르 또는 방향족폴리에스테르카보네이트 등의 내열성수지로 이루어지고, 내외층이 PET수지로 이루어지는 다층구성으로 한 열변형온도가 향상된 내열성용기의 開始가 있다.

特開平 1-153453(동양제관)에는 용기본체의 몸통부분과 어깨부분을 배향성결정성수지의 내외 표면층과 가스차단수지를 갖는 중간층으로 이루어지는 적층체로 구성하고, 바닥부를 부분적으로 열결정부를 만듦으로써 가열살균에 견디는 開始가 있다.

特開昭 62-143624(북해제관)에는 병체의 내외층을 PET수지로 하고, 이것으로부터 열변형온도가 높은 내열수지계의 중간층으로 이루어지는 다층체로 형성하고, 구통부의 외층을 열처리해 백화함으로써 핫팩시에 구통(口筒)부가 가열되어도 열수축

변형되지 않는 開始, 또한 캡의 마개부분도 느슨해지지 않고 밀착해서 마개를 막을 수 있는 開始가 있다.

實開平 1-181654(凸판인쇄)에는 중간층을 PC와 PET - G와의 혼합물을 이루어지는 PET계 내열다층병의 開始가 있다.

特開昭 60-206617(대일본인쇄)에는 PVDC수지를 패리슨에 칠하고 블로우 형성해 다시 열처리해서 PET를 고정하는 동시에 PVDC수지층을 결정화시킨 PVDC수지피복층을 갖는 가스차단성 PET수지제중공병의 開始가 있다.

特開昭 62-199425(동양제관)에는 PET의 내외층 중간에 완열성 및 가스차단성을 중간층으로써 공재시킴으로써 성형시의 가열냉각효율을 향상시킨 내열가스차단성 다층 2축연신 PET병의 開始가 있다.

特開昭 62-208942(유니치카)에는 다층2축연신 PET병의 開始가 있다.

PET와 EVOH로 이루어지는 내열 가스차단용기의 開始도 볼 수 있다(特開昭 56-167442, 57-174221, 63-134312, 特開平 1-27941, 2-113940, 1-204738 등).

4-7. 결정핵제를 첨가하는 開始


特開昭 2-103257(신일본제철)에는 PET, LCP 결정핵제로 이루어지는 결정화속도가 큰 수지조성물의 開始가 있다.

特開平 3-269054, 特公平 6-92525(동양제관)에는 LCP와 결정핵제 함유 PET의 혼합물로 이루어지는 내열성 폴리에스테르용기에서 LCP가 주로 기벽내포에 분포하고 존재하는 開始가 있다.

4-8. 형상을 배려한 것

特開平 6-326239(길야공업소)에는 목부분에서 몸통부분에 걸쳐 형성되는 어깨부의 구조를 특히 연구함으로써 고온충전에 의한 감압변형이나 수송시의 충격에 견디는 구조의 開始가 있다.

再公表出原(W094109966), 特願平 6-510871(동양제관)에는 블로우노즐을 꽂는 부분 근처에 개구부를 만들어 블로우에어를 중공용기 내에서 순환해 배출함으로써 무형후의 병을 급속냉각할 수 있는 開始가 있다.

特開昭 58-183637, 特公平 3-65247(청목공)에는 결정성수지의 프리폼의 몸통부분을 두께로 하고, 내외경 모두 목부분보다 작게 형성하고, 프리폼의 보호 유지보다 위쪽을 협대해 몸통부분을 신장시킴으로써 배향도를 주고, 내열성을 향상시키는 開始가 있다. 

(PACPIA 8월호 전제)



(표 3) PEN 및 heat set PET병의 물성

병 의 물 성	PET	PEN
산소투과도(/ 병 /)	0.92	0.09
열 충전온도 (℃)	85	98
상부 하중강도 23℃ (kg)	39	51
98℃ (kg)	-	30
2% NaOH85℃, 20회 세정	변형	합격
결정화도(%)		
어깨	24	27
측벽	28	25
받	24	18
바닥	25	27
낙하 파괴테스트	합격	합격
아세트알데히드	1.6	0.3