



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0079574
 (43) 공개일자 2014년06월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B32B 27/08 (2006.01) *B32B 27/18* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2012-0147233
 (22) 출원일자 2012년12월17일
 심사청구일자 없음

(71) 출원인
도레이첨단소재 주식회사
 경상북도 구미시 3공단2로 300 (임수동, 도레이첨단소재 주식회사)
 (72) 발명자
서기봉
 서울특별시 마포구 아현동 668번지 효성인테리안 101동 508호
유매근
 대구 수성구 무열로 159-7, (만촌동)
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
박희규

전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 **내충격성 및 내열성이 균일하게 개선된 생분해성 다층시트 및 그 제조방법**

(57) 요약

본 발명은 내충격성 및 내열성이 균일하게 개선된 생분해성 다층시트 및 그 제조방법에 관한 것으로, 상기한 본 발명의 내충격성 및 내열성이 균일하게 개선된 생분해성 다층시트는 내층인 (A)층에는 고무 변성 그래프트 공중합체와 용융점도 5 내지 10g/10min인 폴리유산(PLA)으로 구성이 되고, 외층인 (B)층에는 폴리메틸메타크릴레이트계(PMMA) 단독중합체 혹은 공중합체로부터 선택된 하나 이상의 폴리메틸메타크릴레이트와 용융점도 30 내지 90g/10min인 폴리유산 혼합물로 구성되는 B/A/B의 다층구조로 된 것임을 특징으로 한다.

상기와 같이 구성되는 본 발명의 내충격성 및 내열성이 균일하게 개선된 생분해성 다층시트는 폴리유산을 일정비율로 함유하여 생분해성을 우수하게 유지하면서도 내충격성과 내열성을 개선하여 이러한 특성이 시트에 균일하게 향상된 기능으로 구현됨으로써 제품으로 사용함에 있어서 우수한 특성을 나타내도록 하여 상기한 종래의 문제점을 해소하였다.

(72) 발명자

박양호

대구 달서구 상원로 142, 106동 1002호 (상인동,
상인자이)

심상현

대구 달서구 한실로 135, 109동 1204호 (도원동,
가람마을아파트)

특허청구의 범위

청구항 1

내층인 (A)층에는 고무 변성 그래프트 공중합체와 용융점도 5 내지 10g/10min인 폴리유산(PLA)으로 구성이 되고, 외층인 (B)층에는 폴리메틸메타크릴레이트계(PMMA) 단독중합체 혹은 공중합체로부터 선택된 하나 이상의 폴리메틸메타크릴레이트와 용융점도 30 내지 90g/10min인 폴리유산 혼합물로 구성되는 B/A/B의 다층구조로 된 것임을 특징으로 하는 내충격성 및 내열성이 균일하게 개선된 생분해성 다층시트.

청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 다층 시트의 내층인 (A)층은 용융점도 5 내지 10g/10min인 폴리유산 95.0 내지 80.0중량부에 고무변성 비닐계 그래프트 공중합체 20.0 내지 5.0중량부로 이루어지고, 외층인 (B)층에는 지방족 폴리메틸메타크릴레이트계(PMMA) 단독중합체 혹은 공중합체로부터 선택된 하나 이상의 폴리메틸메타크릴레이트 30.0 내지 70.0중량부와 용융점도 30 내지 90g/10min 인 폴리유산 70.0 내지 20.0중량부로 이루어짐을 특징으로 하는 내충격성 및 내열성이 균일하게 개선된 생분해성 다층시트.

청구항 3

제 1항에 있어서, 상기 외층인 (B)층의 폴리메틸메타크릴레이트계(PMMA) 단독중합체 혹은 공중합체로 선택된 하나 이상의 폴리메틸메타크릴레이트와 용융점도 30 내지 90g/10min인 폴리유산의 혼합물에 고무 변성 그래프트 공중합체를 5.0 내지 20.0 중량부를 첨가한 것임을 특징으로 하는 내충격성 및 내열성이 균일하게 개선된 생분해성 다층시트.

청구항 4

제 1항에 있어서, 상기 PMMA계 수지는 메틸메타크릴레이트 단독중합체 혹은 공중합체로서, 공중합체는 메틸메타크릴레이트와 메틸아크릴레이트, 에틸(메타)아크릴레이트, 부틸(메타)아크릴레이트, 스티렌에서 선택되는 어느 한 성분 이상의 것과 중합한 공중합체인 것을 특징으로 하는 내충격성 및 내열성이 균일하게 개선된 생분해성 다층시트.

청구항 5

제 1항에 있어서, 상기 PMMA계 수지는 중량 평균 분자량이 6만 내지 15만인 것을 특징으로 하는 내충격성 및 내열성이 균일하게 개선된 생분해성 다층시트.

청구항 6

제 1항에 있어서, 상기 내층을 구성하는 고무변성 비닐계 그래프트 공중합체 수지는 고무질 중합체 30 내지 80 중량부에 방향족 비닐 화합물 40 내지 90중량부 및 시안화비닐 화합물 1 내지 30중량부로 이루어진 단량체 혼합물 30 내지 60중량부를 그래프트 중합하여 제조된 것임을 특징으로 하는 내충격성 및 내열성이 균일하게 개선된 생분해성 다층시트.

청구항 7

제 1항에 있어서, 상기 고무변성 비닐계 그래프트 공중합체 수지는 0.05 내지 4 μ m 범위의 입경 크기를 갖는 것임을 특징으로 하는 내충격성 및 내열성이 균일하게 개선된 생분해성 다층시트.

청구항 8

제 1항에 있어서, 상기 각 층을 구성하는 조성에는 0.01 내지 5중량부의 사슬 확장제가 첨가된 것임을 특징으로 하는 내충격성 및 내열성이 균일하게 개선된 생분해성 다층시트.

청구항 9

제 8항에 있어서, 상기 사슬확장제는 에폭시 관능기를 포함하고, 주쇄가 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 실록산(siloxane), 방향족 비닐 단량체, 시안화 비닐 단량체 중 하나 또는 둘 이상이 선택되어 제조된 공중합체인 것을 특징으로 하는 내충격성 및 내열성이 균일하게 개선된 생분해성 다층시트.

청구항 10

제 1항에 있어서, 상기 각 층의 조성에는 산화방지제, 내후제, 이형제, 착색제, 자외선 차단제, 충전제, 핵형성제, 가소제, 점착 조제, 점착제, 및 이들의 혼합물로 이루어진 균으로부터 선택되는 첨가제가 더 포함되는 것임을 특징으로 하는 내충격성 및 내열성이 균일하게 개선된 생분해성 다층시트.

청구항 11

내층인 (A)층에는 고무 변성 그래프트 공중합체와 용융점도 5 내지 10g/10min인 폴리유산(PLA)으로 구성이 되고, 외층인 (B)층에는 폴리메틸메타크릴레이트계(PMMA) 단독중합체 혹은 공중합체로부터 선택된 하나 이상의 폴리메틸메타크릴레이트와 용융점도 30 내지 90g/10min인 폴리유산 혼합물로 구성되는 B/A/B의 다층구조로 된 것을 이용한 것임을 특징으로 하는 내충격성 및 내열성이 균일하게 개선된 생분해성 다층시트를 이용한 성형품.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 내충격성 및 내열성이 균일하게 개선된 생분해성 다층시트 및 그 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 성형가공을 한 후에도 우수한 내충격성 및 내열성을 함께 보유할 수 있도록 고무변성 비닐계 그래프트 공중합체 수지와 고용융점도를 가지는 폴리유산이 내층을 구성하고, 외층은 폴리메틸메타크릴레이트계(PMMA) 단독중합체 혹은 공중합체로 선택된 하나 이상의 폴리메틸메타크릴레이트와 저용융점도 폴리유산의 혼합물로 형성한 시트 구조를 제공함으로써 내열성 및 내충격성을 균일하게 향상할 수 있는 친환경적 생분해성 다층시트 및 그 제조방법과 이를 이용한 성형품에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 일반적으로, 합성 플라스틱은 뛰어난 물성과 함께 값싸고 가벼운 특성으로 인하여 현대인의 생활에 없어서는 안 될 포장재로 전 세계에서 다양한 용도로 사용되고 있다. 그러나, 상기한 특성을 갖는 합성 플라스틱은 그 장점이자 단점인 분해가 잘 되지 않는 문제로 인하여 환경오염 문제가 날로 심각해지고 있으며, 따라서 최근 각국에서 이에 대한 해결책을 찾으려 관심을 모으고 있다. 즉, 종래에는 합성 플라스틱 처리를 위해 매립, 소각 및 재생이라는 방법을 주로 활용해 왔으나, 이들 방법으로는 환경오염 문제를 완전히 해결할 수가 없었다. 따라서, 현재에는 사용이 완료된 플라스틱이 스스로 분해가 가능하도록 만드는 소위 분해성 플라스틱 개발에 관심이 집중되고 있다. 현재 다양한 기술과 원료로부터 여러 종류의 분해성 플라스틱이 개발되어 오고 있으며, 이 중 폴리유산(poly lactic acid; 이하, 'PLA'라 함)은 L-유산의 발효법 개발에 의해 대량으로 값싸게 제조되고 있으며, 퇴비화 조건에서 분해속도가 빠르고, 곰팡이에 대한 저항성, 식품에 대한 내착취성 등 우수한 특징을 보유해 그 이용 분야의 범위가 확대되고 있다. 이러한 PLA는 현재 각국에서 용도에 적합한 특성을 부여하기 위

해 다양한 시도가 이루어지고 있다.

[0003] PLA를 이용한 생분해성 시트가 범용으로 상용화되기 위해서는 일본국 특허공개공보 제1998-120889호에서 언급된 내열성 및 내충격성이 향상되어야 하며, 이를 위해 폴리에스테르 및 다른 생분해성 수지를 블렌딩하는 방법을 개시하고 있으며, 일본국 특허공개공보 제1999-241008호에서는 PLA와 용점이 80 내지 250℃의 생분해성을 갖는 지방족 폴리에스테르와 기타 천연물로 이루어진 조성물로 내열성이 60 내지 120℃인 것을 개시하고 있다. 그러나, 상기한 종래의 PLA를 이용한 시트는 내열성 및 기계적인 강도를 충분히 구현시키지 못한다는 단점이 여전히 있었다. 이에 상기한 기계적 강도 및 내열성에 대한 단점을 해결하기 위해, 국제특허공개번호 W0 2008/081617호에서는 스트레오컴플렉스 결정을 유도하여 상기한 단점을 해결하고자 하고 있으나, 그 효과가 불분명하며 제조 단가적인 측면에서 한계가 있었다. 또한, 대한민국 특허공개공보 제2009/0073933호에서는 PLA에 고무변성 비닐계 그래프트 공중합체 수지와 천연섬유를 첨가하여 내열성 및 내충격성을 향상시키고자 하고 있으나, 이를 위해 많은 양의 고무변성 비닐계 그래프트 공중합체를 첨가하여야 하므로 생분해성 수지 본연의 장점을 감소시키는 단점이 있다. 또한 본 출원인이 출원한 대한민국 특허공개공보 제2010/0110880호에서는 PLA에 고무변성 비닐계 그래프트 공중합체를 소량 첨가하고 폴리메틸메타크릴레이트계(PMMA)계를 적용함으로써 내열성 및 내충격성을 향상시키는 방법을 개시하였으나, 이 방법은 PMMA와 PLA의 용융점도 차이로 인해 균일한 향상을 구현하기에는 어려움이 있었다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0004] (특허문헌 0001) 특허문헌 1: 일본국 특허공개공보 제1998-120889호
 (특허문헌 0002) 특허문헌 2: 일본국 특허공개공보 제1999-241008호
 (특허문헌 0003) 특허문헌 3: 국제특허공개번호 W0 2008/081617호
 (특허문헌 0004) 특허문헌 4: 대한민국 특허공개공보 제2009/0073933호
 (특허문헌 0005) 특허문헌 5: 대한민국 특허공개공보 제2010/0110880호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 따라서, 본 발명은 상기한 종래 기술에 있어서의 기술적 문제점을 감안하여 된 것으로, 본 발명의 주목적은 고무변성 비닐계 그래프트 공중합체 수지와 고용융점도를 가지는 폴리유산이 내층을 구성하고, 외층은 폴리메틸메타크릴레이트계(PMMA) 단독중합체 혹은 공중합체로 선택된 하나 이상의 폴리메틸메타크릴레이트와 저융융점도 폴리유산의 혼합물로 형성한 시트 구조를 제공함으로써 내열성 및 내충격성을 균일하게 향상할 수 있는 생분해성 다층시트를 제공하기 위한 것이다.

[0006] 본 발명의 다른 목적은 상기한 우수한 특성을 가지는 생분해성 다층 시트의 용이한 제조방법을 제공하기 위한 것이다.

[0007] 본 발명의 또 다른 목적은 상기한 우수한 특성을 가지는 생분해성 다층 시트를 사용한 성형품을 제공하기 위한 것이다.

[0008] 본 발명은 또한 상기한 명확한 목적 이외에 본 명세서의 전반적인 기술로부터 이 분야의 통상인에 의해 용이하게 도출될 수 있는 다른 목적을 달성함을 그 목적으로 할 수 있다.

과제의 해결 수단

- [0009] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명의 내충격성 및 내열성이 균일하게 개선된 생분해성 다층시트는;
- [0010] 내층인 (A)층에는 고무 변성 그래프트 공중합체와 용융점도 5 내지 10g/10min인 폴리유산(PLA)으로 구성이 되고, 외층인 (B)층에는 폴리메틸메타크릴레이트계(PMMA) 단독중합체 혹은 공중합체로부터 선택된 하나 이상의 폴리메틸메타크릴레이트와 용융점도 30 내지 90g/10min인 폴리유산 혼합물로 구성되는 B/A/B의 다층구조로 된 것임을 특징으로 한다.
- [0011] 본 발명의 다른 구성에 따르면, 상기 다층 시트의 내층인 (A)층은 용융점도 5 내지 10g/10min인 폴리유산 95.0 내지 80.0중량부에 고무변성 비닐계 그래프트 공중합체 20.0 내지 5.0중량부로 이루어지고, 외층인 (B)층에는 지방족 폴리메틸메타크릴레이트계(PMMA) 단독중합체 혹은 공중합체로부터 선택된 하나 이상의 폴리메틸메타크릴레이트 30.0 내지 70.0중량부와 용융점도 30 내지 90g/10min 인 폴리유산 70.0 내지 20.0중량부로 이루어짐을 특징으로 한다.
- [0012] 본 발명의 또 다른 구성에 따르면, 상기 외층인 (B)층의 폴리메틸메타크릴레이트계(PMMA) 단독중합체 혹은 공중합체로 선택된 하나 이상의 폴리메틸메타크릴레이트와 용융점도 30 내지 90g/10min인 폴리유산의 혼합물에 고무 변성 그래프트 공중합체를 5.0 내지 20.0 중량부를 첨가한 것임을 특징으로 한다.
- [0013] 본 발명의 또 다른 구성에 따르면, 상기 PMMA계 수지는 메틸메타크릴레이트 단독중합체 혹은 공중합체로서, 공중합체는 메틸메타크릴레이트와 메틸아크릴레이트, 에틸(메타)아크릴레이트, 부틸(메타)아크릴레이트, 스티렌에서 선택되는 어느 한 성분 이상의 것과 중합한 공중합체인 것을 특징으로 한다.
- [0014] 본 발명의 또 다른 구성에 따르면, 상기 PMMA계 수지는 중량 평균 분자량이 6만 내지 15만인 것을 특징으로 한다.
- [0015] 본 발명의 또 다른 구성에 따르면, 상기 내층을 구성하는 고무변성 비닐계 그래프트 공중합체 수지는 고무질 중합체 30 내지 80중량부에 방향족 비닐 화합물 40 내지 90중량부 및 시안화비닐 화합물 1 내지 30중량부로 이루어진 단량체 혼합물 30 내지 60중량부를 그래프트 중합하여 제조된 것임을 특징으로 한다.
- [0016] 본 발명의 또 다른 구성에 따르면, 상기 고무변성 비닐계 그래프트 공중합체 수지는 0.05 내지 4 μ m 범위의 입경 크기를 갖는 것임을 특징으로 한다.
- [0017] 본 발명의 또 다른 구성에 따르면, 상기 각 층을 구성하는 조성에는 0.01 내지 5중량부의 사슬 확장제가 첨가된 것임을 특징으로 한다.
- [0018] 본 발명의 또 다른 구성에 따르면, 상기 사슬확장제는 에폭시 관능기를 포함하고, 주쇄가 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 실록산(siloxane), 방향족 비닐 단량체, 시안화 비닐 단량체 중 하나 또는 둘 이상이 선택되어 제조된 공중합체인 것을 특징으로 한다.
- [0019] 본 발명의 또 다른 구성에 따르면, 상기 각 층의 조성에는 산화방지제, 내후제, 이형제, 착색제, 자외선 차단제, 충전제, 핵 형성제, 가스제, 접착 조제, 점착제, 및 이들의 혼합물로 이루어진 균으로부터 선택되는 첨가제가 더 포함되는 것임을 특징으로 한다.
- [0020] 상기 다른 목적을 달성하기 위한 본 발명의 내충격성 및 내열성이 균일하게 개선된 생분해성 다층시트를 이용한 성형품은;
- [0021] 내층인 (A)층에는 고무 변성 그래프트 공중합체와 용융점도 5 내지 10g/10min인 폴리유산(PLA)으로 구성이 되고, 외층인 (B)층에는 폴리메틸메타크릴레이트계(PMMA) 단독중합체 혹은 공중합체로부터 선택된 하나 이상의 폴리메틸메타크릴레이트와 용융점도 30 내지 90g/10min인 폴리유산 혼합물로 구성되는 B/A/B의 다층구조로 된 것을 이용한 것임을 특징으로 한다.

발명의 효과

- [0022] 상기와 같이 구성되는 본 발명의 내충격성 및 내열성이 균일하게 개선된 생분해성 다층시트는 폴리유산을 일정 비유로 함유하여 생분해성을 우수하게 유지하면서도 내충격성과 내열성을 개선하여 이러한 특성이 시트에 균일하게 향상된 기능으로 구현됨으로써 제품으로 사용함에 있어서 우수한 특성을 나타내도록 하여 상기한 종래의

문제점을 해소하였다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0023] 이하, 본 발명을 바람직한 실시형태에 의해 보다 자세하게 설명한다.

- [0024] 본 발명의 바람직한 실시형태에 따르면, 본 발명의 내충격성 및 내열성이 균일하게 개선된 생분해성 다층시트는 생분해성 시트에 있어서, 상기 시트는 내층은 용융점도 5 내지 10g/10min인 PLA 95.0 내지 80.0 중량부에 고무 변성 비닐계 그래프트 공중합체 20.0 내지 5.0 중량부로 이루어지고, 외층에는 지방족 폴리메틸메타크릴레이트계(PMMA) 단독중합체 혹은 공중합체로 선택된 하나 이상의 폴리메틸메타크릴레이트 30.0 내지 70.0 중량부, 용융점도 30 내지 90g/10min 인 폴리유산 70.0 내지 20.0 중량부, 고무변성 비닐계 그래프트 공중합체 20.0 내지 5.0 중량부로 이루어진 B/A/B 구조를 가진 다층시트로 구성된다.

- [0025] 본 발명의 다른 실시형태에 따르면, 상기 폴리유산은 L-락트산, D-락트산 또는 L,D-락트산으로 구성되며, 수 평균 분자량은 10,000 이상인 것으로, 이들이 단독 혹은 복합으로 사용될 수 있다.

- [0026] 본 발명에 따르면, 용융점도는 210℃에서 하중(LOAD) 2.16kg을 사용하여 측정된 것으로, 용융점도 5 내지 10g/10min인 저용융점도 폴리유산을 내층으로 구성하고 30 내지 90g/10min인 폴리유산을 외층에 구성하는 것이다. 바람직하게는 내층에 용융점도가 5 내지 6g/10min인 폴리유산을 외층에는 용융점도가 70 내지 85g/10min인 폴리유산을 사용하는 것이 좋다. 이는 내층인 PLA와 외층인 PMMA의 용융점도 차이로 인한 물성 불균등을 막기 위함이며, 내층 PLA에 비해 상대적으로 낮은 점도를 갖는 PMMA의 흐름성을 용융점도가 높은 PLA를 외층에 첨가함으로써, 내층과 외층의 흐름성이 균일한 조건에서 생분해성 다층시트를 제조하기 위함이다. 상기 조건에서 제조된 생분해성 다층시트는 균일한 내열성과 내충격성을 나타내며, 각종 성형품으로 적용시키기에 우수한 특성을 나타낸다.

- [0027] 또한, 본 발명에 사용되는 상기 PMMA계 수지는 메틸메타크릴레이트 단독중합체 혹은 공중합체로서, 공중합체는 메틸메타크릴레이트와 메틸아크릴레이트, 에틸(메타)아크릴레이트, 부틸(메타)아크릴레이트, 스티렌에서 선택되는 어느 한 성분 이상의 것과 중합한 공중합체인 것을 사용하는 것이 바람직하다. 공단량체들의 조성비는 메틸메타크릴레이트(MMA)를 주요성분으로 사용하는 한에는 크게 제한을 받지 않지만, 바람직하게는 메틸메타크릴레이트 50 내지 99중량%와 공단량체 1 내지 50중량%의 비로 중합하여 사용하는 것이 좋다. 더욱 바람직하게는 MMA 65 내지 97중량%, 공단량체 35 내지 3중량%를 사용하는 것이 내마모성과 투명성을 상실하지 않으므로 좋다.

- [0028] 본 발명에 사용되는 상기 PMMA계 수지의 중량 평균 분자량은 바람직하게는 6만 내지 15만이며, 보다 바람직하게는 7만 내지 13만이다. 상기 수지의 분자량이 15만 이상일 경우는 충격강도와 조성물의 분산효과를 좋게 하나, 조성물의 유동성이 감소되어 후가공성이 저하하고, 반대로 분자량이 6만 이하일 경우는 조성물의 유동성이 양호하나 충격강도나 분산성이 부족하여 바람직하지 않다.

- [0029] 본 발명에 따른 상기 고무변성 비닐계 그래프트 공중합체 수지는 스티렌, α-메틸스티렌, 할로젠 또는 알킬 치환 스티렌, C1-C8 메타크릴산 알킬 에스테르류, C1-C8 아크릴산 알킬 에스테르류, 또는 이들의 혼합물 50 내지 95 중량부와 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 무수말레인산 또는 이들의 혼합물 5 내지 50 중량부로 구성된 단량체 혼합물 5 내지 95 중량%를 부타디엔 고무, 아크릴 고무, 에틸렌/프로필렌 고무, 스티렌/부타디엔고무, 아크릴로니트릴/부타디엔 고무, 이소프렌 고무, 에틸렌-프로필렌-디엔의 삼원공중합체(EPDM), 폴리오가노실록산/폴리알킬(메타)아크릴레이트 고무 복합체로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 또는 이들의 혼합물 5내지 95 중량%와 그래프트 중합시켜 제조될 수 있다.

- [0030] 상기 C1-C8 메타크릴산 알킬 에스테르류 또는 C1-C8 아크릴산 알킬 에스테르류는 각각 메타크릴산 또는 아크릴산의 알킬 에스테르류로서 1 내지 8개의 탄소 원자를 포함하는 모노히드릴 알코올로부터 얻어진 에스테르류이다. 이들의 구체적인 예로서는 메타크릴산 메틸 에스테르, 메타크릴산 에틸 에스테르, 메타크릴산 프로필 에스테르, 아크릴산 에틸 에스테르 또는 아크릴산 메틸 에스테르를 들 수 있다. 상기 고무 변성 비닐계 그래프트 공중합체(B)의 바람직한 예로는 부타디엔 고무, 아크릴 고무, 또는 스티렌/부타디엔 고무에 스티렌과 아크릴로니트릴 및 선택적으로 (메타)아크릴산 알킬 에스테르 단량체를 혼합물의 형태로 그래프트 공중합한 것을 들 수 있다.

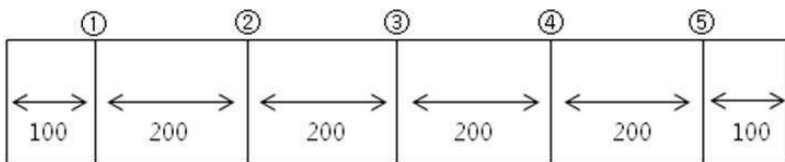
- [0031] 다른 바람직한 고무 변성 비닐계 그래프트 공중합체의 예로는 부타디엔 고무, 아크릴 고무, 또는 스티렌/부타디엔 고무에 (메타)아크릴산 메틸 에스테르의 단량체를 그래프트 공중합한 것을 들 수 있다.
- [0032] 본 발명의 일 실시형태에서는 고무질 중합체 40 내지 70 중량부에 방향족비닐 화합물 50 내지 95 중량부 및 시안화 비닐 화합물 5 내지 50 중량부로 이루어진 단량체 혼합물 60 내지 30 중량부를 그래프트 중합하여 제조될 수 있다.
- [0033] 본 발명에서 가장 바람직한 고무 변성 그래프트 공중합체의 예는 ABS 그래프트 공중합체이다. 상기 그래프트 공중합체 제조시 고무입자의 입경은 내충격성 및 성형물의 표면 특성을 향상시키기 위하여 0.05 내지 4 μ m의 범위가 바람직하다.
- [0034] 상기 그래프트 공중합체를 제조하는 방법은 이 분야의 통상의 지식을 가진 자에게 이미 잘 알려져 있는 것으로서, 유화중합, 현탁중합, 용액중합, 또는 괴상중합법 중 어느 것이나 사용될 수 있으나, 고무질 중합체의 존재 하에 전술한 방향족 비닐계 단량체를 투입하여 중합 개시제를 사용하여 유화중합 또는 괴상중합시키는 것이 바람직하다.
- [0035] 상기 본 발명을 구성하는 폴리유산 및 폴리메틸메타아크릴레이트, 고무 변성 그래프트 공중합체에 사슬 확장제를 더 포함할 수 있다. 상기 사슬 확장제는 폴리유산의 하이드록시 또는 카르복실 말단기와 반응할 수 있는 관능기가 있어 천연섬유의 상용성을 향상시킬 수 있는 것을 사용하는 것이 바람직하다. 상기 관능기로는 에폭시 관능기를 포함하는 것을 사용하는 것이 바람직하다. 사슬 확장제는 주쇄에 에폭시 관능기가 결합된 공중합체로서, 이 공중합체에서 에폭시 관능기의 함량은 공중합체에 대하여 0.1 내지 40몰%, 더욱 바람직하게는 10 내지 20몰%로 포함하여 결합되는 공중합체이다. 상기 주쇄가 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 실록산(siloxane), 방향족 비닐 단량체, 시안화 비닐 단량체, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 공중합체인 것이 바람직하다. 상기 방향족 비닐 단량체로는 스티렌, α -메틸스티렌과 같은 탄소수 1 내지 4의 알킬기로 치환된 스티렌, 할로겐으로 치환된 스티렌 등을 바람직하게 사용할 수 있다. 상기 시안화 비닐 단량체로는 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 등을 바람직하게 사용할 수 있다. 상기 방향족 비닐 단량체로는 스티렌을 사용하는 것이 더욱 바람직하고, 시안화 비닐 단량체로는 아크릴로니트릴을 사용하는 것이 더욱 바람직하다.
- [0036] 상기 사슬 확장제의 함량은 조성물 100 중량부에 대하여 0.01 내지 5 중량부인 것이 바람직하다. 상기 사슬 확장제의 함량이 0.01 내지 5 중량부인 경우 기계적 강도 및 내열도가 향상되고, 혼합성형이 이루어지는 수준으로 용융 압출시 점도가 상승되는 효과가 있다.
- [0037] 본 발명에 따른 수지 조성물은 다양한 첨가제를 더 포함할 수 있으며, 이러한 첨가제는 산화방지제, 내후제, 이형제, 착색제, 자외선 차단제, 충전제, 핵 형성제, 가소제, 난연제, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것일 수 있다.
- [0038] 상기 산화 방지제로는 페놀형, 포스파이트형, 티오에테르형, 또는 아민형 산화방지제를 바람직하게 사용할 수 있다. 상기 내후제로는 벤조페논형, 또는 아민형 내후제를 바람직하게 사용할 수 있으며, 또한 상기 이형제로는 불소 함유 중합체, 실리콘 오일, 스테아릴산의 금속염, 몬탄산의 금속염, 몬탄산 에스테르 왁스, 또는 폴리에틸렌 왁스를 바람직하게 사용할 수 있다. 그리고, 상기 착색제로는 염료 또는 안료를 바람직하게 사용할 수 있으며, 상기 자외선 차단제로는 산화티탄 또는 카본블랙을 바람직하게 사용할 수 있다. 또한, 상기 충전제로는 실리카, 점토, 탄산칼슘, 황산칼슘, 또는 유리 비드를 바람직하게 사용할 수 있으며, 상기 핵 형성제로는 탈크, 또는 클레이를 바람직하게 사용할 수 있다. 상기 가소제로는 폴리에스테르계(polyester) 가소제, 글리세린계(glycerin) 가소제, 인산 에스테르계(ester) 가소제, 폴리알킬렌 글리콜계(polyalkylene glycol) 가소제 및 에폭시(epoxy)계 가소제등을 바람직하게 사용할 수 있다. 상기 난연제로는 브롬계 난연제, 인계 난연제, 안티몬(Antimon) 화합물, 멜라민(melamine) 화합물 등을 바람직하게 사용할 수 있고, 상기 첨가제는 폴리유산 수지 조성물의 일부로 포함될 수 있다. 상기 사슬 확장제는 폴리유산을 혼입하고 가공하여 마스터 배치를 제조한 후, 비닐계 공중합체 수지 및 폴리유산 수지를 더 혼합하는 것이다. 상기 마스터 배치는 배치 타입(batch type) 믹서 또는 압출기 타입 등을 사용하여 준비할 수 있다.
- [0039] 본 발명의 바람직한 실시형태에 따르면, 상기 사슬 확장제와 폴리유산 수지를 마스터 배치로 제조함으로써 압출시 피딩(feeding)이 용이하고, 폴리유산과 사슬 확장제 및 고무변성 비닐계 그래프트 공중합체의 상용성을 향상시키면서 조성물의 점도를 상승시킬 수 있는 장점을 갖는다. 본 발명의 다른 일 실시형태에 따르면 본 발명의 폴리유산 수지 조성물을 이용하여 공지의 방법으로 펠렛을 제조할 수 있는데, 예를 들면, 상술한 본 발명의 구성과 첨가제를 혼합한 후에, 압출기 내에서 용융 압출하고 펠렛을 제조할 수 있다.

[0040] 본 발명의 다른 바람직한 실시형태에 따르면, 상기 본 발명에 따른 다층 구조의 시트는 0.10 내지 1.00mm의 두께로 형성되어 질 수 있다.

[0041] 본 발명의 또 다른 일 실시형태에 따르면, 본 발명은 상기 본 발명에 따른 폴리유산 수지 조성물을 성형하여 제조한 성형품을 제공한다. 구체적으로는, 상기 본 발명에 따른 폴리 유산 수지 조성물은 내구성, 내열성과 투명성이 요구되는 분야의 성형제품, 예를 들면 자동차, 기계부품, 전기전자 부품, 컴퓨터 등의 사무기기, 또는 잡화 등의 용도로 사용될 수 있다. 특히, 텔레비전, 컴퓨터, 프린터, 세탁기, 카세트 플레이어, 오디오, 휴대폰 등과 같은 전기전자 제품의 하우징 및 트레이로 바람직하게 적용될 수 있다.

[0042] 이하, 본 발명을 다음의 실시예 및 비교예에 의하여 보다 상세히 설명하지만, 본 발명의 범주가 여기에 한정되는 것은 아니다.

[0043] 하기의 실시예 및 비교예에서 제조된 시트의 균일한 내충격성 및 내열성 향상을 측정하기 위해 폭 1000mm를 가지는 시트를 제조하였으며 가로방향으로 균등분할하여 아래 그림과 같이 임의의 다섯 지점을 분석 평가하였다. 또한, 측정 항목 및 평가 방법은 아래와 같은 조건에서 행하였다:



[0044]

[0045] (1) 내충격성;

[0046] 동일조건으로 제조된 시트를 ASTM D256에 따라 아이조드 충격강도를 측정하였다. 충격강도가 3kg·cm/cm이하이면 조립 시 깨짐 등의 문제가 발생할 위험이 있다.

[0047] (2) 투명성;

[0048] 헤이즈 측정기(AUTOMATIC DIGITAL HAZEMETER, 일본 니폰덴소쿠사 제작)에 10cm X 10cm 크기로 샘플링한 시료 1매를 수직으로 놓고, 수직으로 놓여진 시료의 직각 방향으로 400 ~ 700nm의 파장을 갖는 빛을 투과시켜 나타난 값을 측정하였다.

[0049] 이때 헤이즈(Haze) 값은 하기 수학적 식 1로 산출되었다.

[0050] <수학적 식 1>

[0051] 헤이즈(%) = (1- 산란광의 량/광의 총 투과량) × 100

[0052] (3) 내열성(열변형온도):

[0053] ASTM D648에 준하여 측정을 진행하였으며, 동일 조건에서 하기 실시예 및 비교예에 기재된 함량에 따라 시트를 제조하여, 측정을 진행하였으며, 하기 실시예 및 비교예에서 사용되는 PLA수지는 고용융점도로는 N.W LLC사의 2003D를 사용하고 저융융점도 PLA수지는 N.W LLC사의 6252D를 적용하였다.

[0054] 실시예 1

[0055] N.W LLC사의 PLA수지 370.0kg과 고무변성 비닐계 그래프트지 공중합체 수지 50kg, 아사히의 PMMA수지 80.0kg으로 트윈(TWIN) 압출기를 통해 용융압출 후 슬립(SLIP)형 다이를 통해 토출시켜 300μm두께의 B/A/B구조 다층시트를 제조하였으며, 내층에는 고용융점도 PLA를 외층에는 저융융점도 PLA를 적용하여, 제조된 시트를 통해 내충격성, 내열성, 투명성을 측정하였으며 그 결과를 다음 표 1에 나타내었다.

[0056] 실시예 2

[0057] N.W LLC사의 PLA수지 400.0kg과 고무변성 비닐계 그래프트지 공중합체 수지 60kg, 아사히의 PMMA수지 40.0kg으로 트윈 압출기를 통해 용융압출 후 슬립형 다이를 통해 토출시켜 300μm두께의 B/A/B구조 다층시트를 제조하였

으며, 내층에는 고용융점도 PLA를 외층에는 저융융점도 PLA를 적용하여, 제조된 시트를 통해 내충격성, 내열성, 투명성을 측정하였으며 그 결과를 다음 표 1에 나타내었다.

[0058] 실시예 3

[0059] N.W LLC사의 PLA수지 370.0kg과 고무변성 비닐계 그래프트지 공중합체 수지 80kg, 아사히의 PMMA수지 50.0kg으로 트윈 압출기를 통해 용융압출 후 슬립형 다이를 통해 토출시켜 300 μ m두께의 B/A/B구조 다층시트를 제조하였으며, 내층에는 고용융점도 PLA를 외층에는 저융융점도 PLA를 적용하여, 제조된 시트를 통해 내충격성, 내열성, 투명성을 측정하였으며 그 결과를 다음 표 1에 나타내었다.

[0060] 비교예 1

[0061] N.W LLC사의 PLA수지 370kg과 고무변성 비닐계 그래프트지 공중합체 수지 50kg, 아사히의 PMMA수지 80.0kg으로 트윈 압출기를 통해 용융압출 후 슬립형 다이를 통해 토출시켜 300 μ m두께의 B/A/B구조 다층시트를 제조하였으며, 내, 외층 모두 고용융점도 PLA를 적용하였다. 제조된 시트 및 성형된 트레이의 단면을 통해 내충격성, 내열성, 투명성 측정하였으며 그 결과를 다음 표 1에 나타내었다.

[0062] 비교예 2

[0063] N.W LLC사의 PLA수지 400kg과 아사히의 PMMA수지 100.0kg으로 트윈 압출기를 통해 용융압출 후 슬립형 다이를 통해 토출시켜 300 μ m두께의 B/A/B구조 다층시트를 제조하였다. PLA수지는 내, 외층 모두 고용융점도 PLA를 적용하였다. 제조된 시트 및 성형된 트레이의 단면을 통해 내충격성, 내열성, 투명성을 측정하였으며 그 결과를 다음 표 1에 나타내었다.

[0064] 비교예 3

[0065] N.W LLC사의 고용융점도 PLA수지 500kg을 트윈 압출기를 통해 용융압출 후 슬립형 다이를 통해 토출시켜 300 μ m 두께의 B/A/B구조 다층시트를 제조하였다. 제조된 시트를 통해 내충격성, 내열성, 투명성을 측정하였으며 그 결과를 다음 표 1에 나타내었다.

표 1

[0066]

	분석지점	실시예1	실시예2	실시예3	비교예1	비교예2	비교예3
내충격성 (Kj/m ²)	①	4.8	5.1	5.8	4.3	1.8	1.6
	②	5.1	5.4	6.3	4.5	2.3	1.4
	③	4.9	5.2	6.1	4.8	2.5	1.5
	④	4.7	5.3	6.2	4.9	2.1	1.3
	⑤	4.8	4.9	5.9	4.1	1.9	1.4
내열성 (°)	①	71	65	68	58	53	53
	②	73	67	67	65	58	53
	③	74	66	68	73	61	54
	④	73	65	65	63	57	53
	⑤	70	68	67	56	54	52
HAZE (%)	①	3.3	3.2	4.0	2.9	1.3	1.1
	②	3.2	3.6	4.2	3.1	1.7	1.2
	③	3.1	3.5	4.1	3.4	2.1	1.2
	④	3.2	3.4	4.2	3.5	1.8	1.1
	⑤	3.0	3.4	4.0	3.2	1.2	1.2

[0067]

상기 본 발명의 상세한 설명에서는 비록 한정된 실시예를 예시하여 설명하고 있으나, 본 발명의 기술사상 범위 내에서 다양한 변형 및 수정이 가능함은 당업자에게 있어서 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 특허 청구범위에 속함은 당연한 것이다.