

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구  
국제사무국



(43) 국제공개일  
2011년 4월 28일 (28.04.2011)

PCT

(10) 국제공개번호  
WO 2011/049390 A2

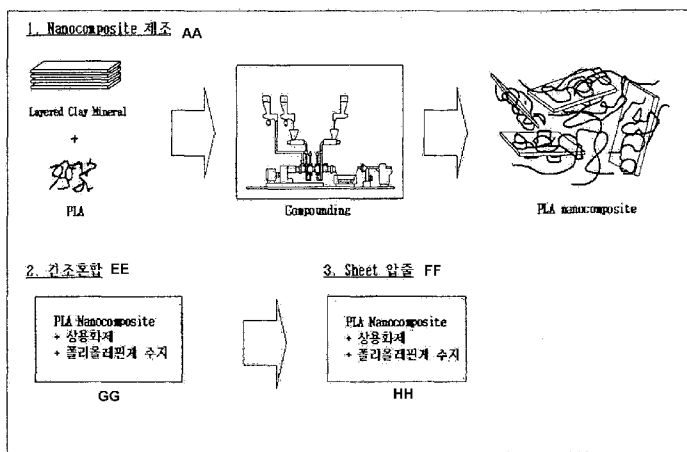
- (51) 국제특허분류: C08L 67/04 (2006.01) C08K 3/00 (2006.01)  
C08L 23/00 (2006.01) C08J 5/18 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2010/007250
- (22) 국제출원일: 2010년 10월 21일 (21.10.2010)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2009-0100728 2009년 10월 22일 (22.10.2009) KR
- (71) 출원인 (US을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): 주식회사 엘지화학 (LG CHEM. LTD.) [KR/KR]; 서울 영등포구 여의도동 20번지 LG 트윈타워빌딩, 150-721 Seoul (KR).
- (72) 발명자: 겸
- (75) 발명자/출원인 (US에 한하여): 양영철 (YANG, Young Chul) [KR/KR]; 서울 강남구 일원본동 한솔마을아파트 202-203, 135-942 Seoul (KR). 이시호 (LEE, Shi-Ho) [KR/KR]; 서울 서초구 반포 4동 두산힐스빌 101-108, 137-044 Seoul (KR). 김민기 (KIM, Min Ki) [KR/KR]; 경기도 고양시 일산서구 일산 3동 후곡마을 18단지아파트 1805-102, 411-737 Gyeonggi-do (KR). 신재용 (SHIN, Jae Yong) [KR/KR]; 대전 유성구 관평동 668번지 대덕테크노밸리 3단지 306-1803, 305-509 Daejeon (KR). 최양석 (CHOI, Yang Suk) [KR/KR]; 대전 서구 둔산 1동 햇님아파트 1-501, 302-737 Daejeon (KR).
- (74) 대리인: 김인한 (KIM, In Han) 등; 서울 종로구 수송동 80번지 코리아리빌딩 5층, 110-733 Seoul (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[다음 쪽 계속]

(54) Title: CLAY-REINFORCED POLY(LACTIC ACID)-POLYOLEFIN ALLOY COMPOSITION

(54) 발명의 명칭 : 클레이 강화 폴리유산-폴리올레핀 열로이 조성물

[Fig. 1]



AA ... 1. Preparation of nanocomposite  
 EE ... 2. Drying and mixing  
 FF ... 3. Extrusion of sheet  
 GG, HH ... PLA nanocomposite + compatibiliser + polyolefin-based resin

(57) Abstract: The present invention relates to a clay-reinforced poly(lactic acid)-polyolefin alloy composition comprising 5-50 wt% of a clay-reinforced poly(lactic acid) resin, 40-90 wt% of a polyolefin, and 5-20 wt% of a compatibiliser. A clay-poly(lactic acid) nanocomposite according to the present invention is used with a polyolefin resin to enable the easy distribution of the clay-poly(lactic acid) nanocomposite into microstructure in the polyolefin resin, thereby showing excellent gas and moisture barrier characteristics, so that the composition is suitable for a molded product requiring barrier properties such as a sheet and a film for food packaging, a fuel tank and a portable fuel tank.

(57) 요약서: 본 발명은 클레이 강화 폴리유산 수지 5~50 중량%, 폴리올레핀 40~90 중량%, 및 상용화제 5~20 중량%를 포함하는 클레이 강화 폴리유산-폴리올레핀 열로이 조성물에 관한 것으로서, 본 발명에 따른 클레이-폴리유산 나노복합체를 폴리올레핀 수지와 혼합 사용함으로써, 상기 클레이-폴리유산 나노복합체가 폴리올레핀 수지 내에 미세 구조로 용이하게 분산되어 가스 및 수분에 대한 차단 특성이 우수하여 식품포장

용 시트 및 필름, 연료탱크 및 휴대용 연료 탱크와 같이 차단 성능이 요구되는 성형제품에 적합하다.

WO 2011/049390 A2

**공개:**

- 국제조사보고서 없이 공개하며 보고서 접수 후 이를 별도 공개함 (규칙 48.2(g))

## 명세서

### 발명의 명칭: 클레이 강화 폴리유산-폴리올레핀 얼로이 조성물

#### 기술분야

- [1] 본 발명은 클레이 강화 폴리유산-폴리올레핀 얼로이 조성물에 관한 것으로 보다 상세하게는, 폴리올레핀 수지에 클레이 강화된 폴리유산을 도입하여 수분 및 가스차단성이 향상된 환경 친화적인 클레이 강화 폴리유산 공중합체-폴리올레핀 얼로이 조성물을 제공한다.

#### 배경기술

- [2] 플라스틱은 뛰어난 물성과 함께 값이 싸고 가벼운 특성 등으로 인하여 현대인 생활에 없어서는 안될 포장재료로 널리 사용되고 있다.
- [3] 그러나, 세계적으로 무수히 쏟아지는 플라스틱 제품으로 인한 환경오염 문제가 날로 심각해지고 있다. 일반 포장용 플라스틱으로서는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌테레프탈레이트(이하PET) 등이 널리 사용되고 있으나, 이들 재료는 연소시의 발열량이 높아, 최근 지구 온난화의 한 원인이 되기도 하였다. 또한 플라스틱 제품은 매립하여 처리하여도 화학적, 생물학적 안정성 때문에 거의 분해되지 않고 잔류하여, 매립지의 수명을 단축시키는 등의 문제를 일으킨다. 이에 따라 최근 지구 온난화 및 석유자원의 고갈, 폐기물 문제가 전세계적으로 부각되어 기존 석유화학 원료를 대체할 수 있는 식물 또는 천연계 물질을 이용한 플라스틱에 대한 관심이 급증하였다.
- [4] 특히 교토 의정서의 온실가스 감축 협정에 의해 석유화학 원료로부터 제조된 플라스틱 대신 식물 또는 천연계 물질로부터 제조된 플라스틱을 사용하는 바이오매스 플라스틱에 관심 및 개발이 가속화 되었다. 바이오 매스 플라스틱은 폴리글리콜산, 폴리유산, 폴리카프로락톤, 지방족 폴리에스테르 등이 알려져 있다. 이중 폴리유산은 식물계 원료로 유산으로부터 중합에 의해 얻어지며, 이때 유산의 광학이성질체의 함량에 따라 결정성 혹은 비결정성의 폴리유산이 제조된다. 폴리유산은 기존의 다른 생분해성 플라스틱에 비하여 저렴한 가격과 우수한 물성으로 전체 바이오 플라스틱의 20%를 차지할 정도로 많이 사용되고 있다.
- [5] 현재까지 폴리유산 수지의 주된 용도는 폴리유산의 생분해성 특성을 이용한 일회용 제품, 예를 들면 필름, 랩, 식품용기 등이다. 폴리유산은 현재 미국의 Naturworks사, 일본의 도요타(Toyota)사 등의 회사에서 개발 및 생산 중에 있다. 그러나, 폴리유산 수지는 열 또는 수분에 의한 분해가 수반되는 바, 내구성 및 차단 성능이 요구되는 분야의 적용에 어려움이 있다.
- [6] 또한, 온도에 대한 저항성이 낮아 외부 온도가 섭씨 60℃ 이상 상승하면 성형제품의 형태에 변형이 일어나는 문제가 발생한다. 따라서, 단독으로 사용되지 않고 일반 플라스틱과 블렌딩하여 적용하는 것이 많이 시도되고 있다.

## 발명의 상세한 설명

### 기술적 과제

- [7] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하여 우수한 성형성 및 차단성능을 갖는 클레이 강화 폴리유산-폴리올레핀 복합 수지 조성물을 제공하고자 한다.
- [8] 다만, 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제들은 이상에서 언급한 기술적 과제들로 제한되지 않으며, 또 다른 기술적 과제들은 아래의 기재로부터 당업자들에게 명확히 이해될 수 있을 것이다.

### 과제 해결 수단

- [9] 본 발명에서는 폴리유산 자체를 그대로 사용하지 않고, 클레이로 강화시킨 클레이-폴리유산 나노복합체를 폴리올레핀 수지와 혼합 사용함으로써 클레이-폴리유산 나노복합체가 단층 중공성형에 의해 상기 폴리올레핀 매트릭스 수지 내에 마이크로 레이어(Micro-layer) 형태로 분산됨으로써 폴리올레핀의 수분 및 가스 차단 특성을 향상시킬 수 있고, 열이나 수분에 의한 변형이 발생되지 않아 종래기술에서의 문제들을 해결할 수 있게 되었다.

### 발명의 효과

- [10] 본 발명에 따른 클레이-폴리유산 나노복합체를 폴리올레핀 수지와 혼합 사용함으로써, 상기 클레이-폴리유산 나노복합체가 폴리올레핀 수지 내에 미세 구조로 용이하게 분산되어 가스 및 수분에 대한 차단 특성이 우수하여 식품포장용 시트(sheet) 및 필름(film), 연료탱크 및 휴대용 연료 탱크(portable fuel container)와 같이 차단 성능이 요구되는 성형제품에 적합하다.

### 도면의 간단한 설명

- [11] 도 1은 본 발명에 따른 클레이 보강 폴리유산 나노 복합체의 제조과정과, 이를 포함하는 조성물로부터 필름을 얻는 과정을 나타낸 것이다.

### 발명의 실시를 위한 형태

- [12] 상기와 같은 목적을 달성하기 위한 클레이 강화 폴리유산-폴리올레핀 열로이 조성물은 클레이 강화 폴리유산 수지 5 ~ 50 중량%, 폴리올레핀 40 ~ 90 중량%, 및 상용화제 5 ~ 20 중량%를 포함하는 것을 그 특징으로 한다.

[13]

- [14] 이하 본 발명의 일 실시예에 따른 클레이 강화 폴리유산-폴리올레핀 열로이 조성물을 구성하는 각 성분에 대하여 구체적으로 살펴본다.

- [15] (A) 클레이 강화 폴리유산(Polylactic acid, PLA) 수지

- [16] 일반적으로 폴리유산 수지는 옥수수 전분을 분해하여 얻은 유산(Lactic acid)를 모노머로 하여 에스테르 반응에 의해 만들어지는 폴리에스테르계 수지이다. 상기 폴리유산 수지는 L-유산, D-유산 또는 L,D-유산으로 구성되는데, 이들 폴리유산 수지는 단독 또는 혼합하여 사용될 수 있다. 바람직하게는 내가수분해성을 고려할 때 L-유산 95 ~ 100 중량% 및 D-유산 0 ~ 5 중량%로 이루어진 폴리유산 수지를 사용하는 것이 좋다. 또한 상기 폴리유산 수지는 성형

가공이 가능한 범위 내에서, 분자량이나 분자량 분포에 특별한 제한이 없으나 바람직하게는 중량평균분자량이 80,000 이상인 것이 더욱 바람직하다.

[17] 또한, 본 발명에 사용되는 클레이는 유기물이 층상점토화합물의 층간 사이에 게재되어 있는 유기화된 층상점토화합물인 것이 바람직하다. 상기 층상점토화합물 내의 유기물 함량은 1 ~ 45 중량%인 것이 바람직하다. 유기물 함량이 1 중량% 미만이면 층상점토화합물과 폴리유산과의 상용성이 떨어지고, 45 중량%를 초과하면 폴리유산 사슬의 층간 삽입이 용이하지 못해서 바람직하지 못하다.

[18] 상기 층상점토화합물은 몬트모릴로나이트(montmorillonite), 벤토나이트(bentonite), 카올리나이트(kalinite), 마이카(mica), 헥토라이트(hectorite), 불화헥토라이트(fluorohectorite), 사포나이트(saponite), 베이델라이트(beidellite), 논트로나이트(nontronite), 스티븐사이트(stevensite), 버미큘라이트(vermiculite), 할로사이트(hallosite), 볼콘스코이트(volkonskoite), 석코나이트(suconite), 마가다이트(magadite), 및 케냐라이트(kenyalite)로 이루어지는 군으로부터 1 종 이상 선택되는 것이 바람직하며,

[19] 유기물은 1 내지 4차 암모늄(quaternary ammonium), 포스포늄(phosphonium), 말레에이트(maleate), 석시네이트(succinate), 아크릴레이트(acrylate), 벤질릭 하이드로젠(benzylic hydrogens), 디메틸디스테아릴암모늄((Disteayldimethyl ammonium) 및 옥사졸린(oxazoline)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 작용기를 포함하는 유기물인 것이 바람직하다.

[20] 본 발명에서는 상기 폴리유산 수지를 상기 클레이로 보강시켜 클레이-폴리유산 나노 복합체를 제조하여 사용되는 바, 상기 클레이 강화 폴리유산 수지는 폴리유산 수지 100 중량부에 대해서 클레이 0.01 ~ 10 중량부로 포함시키는 것이 클레이의 균일한 분산을 위해서 바람직하다.

[21] 다음 도 1에서 보는 바와 같이, 층상 구조를 가지는 나노 클레이(점토화합물)과 상기 폴리유산을 컴파운딩시키게 되면, 상기 폴리유산의 사슬 사이로 상기 점토화합물을 구성하는 각 층들이 삽입되어 클레이-폴리유산 나노복합체 구조를 형성하게 된다.

[22] 이러한 구조적인 특징은, 차후 폴리올레핀계 수지와 혼합되는 경우, 상기 폴리올레핀계 수지의 매트릭스 내에 상기 클레이-폴리유산 나노복합체가 마이크로-레이어(micro-layer) 형태로 분산됨으로써 상기 폴리올레핀계 수지에서 부족한 차단 특성을 향상시키는 역할을 수행하게 된다.

[23] 본 발명에 따른 열로이 조성물 내에서 상기 클레이 강화 폴리유산 수지는 5 ~ 50 중량%로 포함되는 것이 바람직하다.

[24]

[25] (B) 폴리올레핀계 수지

[26] 본 발명에 사용되는 폴리올레핀계 수지는 고밀도 폴리에틸렌(HDPE, high density polyethylene), 저밀도 폴리에틸렌(LDPE, low density polyethylene),

선형저밀도폴리에틸렌(LLDPE, linear low density polyethylene), 에틸렌-프로필렌 공중합체(EPDM), 메탈로센 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌으로 이루어지는 그룹으로부터 선택된 1종 이상을 사용할 수 있다. 상기 폴리프로필렌은 프로필렌의 호모폴리머, 코폴리머, 메탈로센 폴리프로필렌, 및 호모폴리머 또는 코폴리머에 탈크, 난연제 등을 첨가하여 일반 폴리프로필렌의 물성을 강화한 복합 수지로 이루어지는 군으로부터 1 종 이상이 선택되어 사용될 수 있다.

[27] 상기 폴리올레핀계 수지는 전체 조성물 중 40 ~ 90 중량%로 포함되는 것이 가공성 측면에서 바람직하다.

[28] 상기 폴리올레핀계 수지는 상기 제조된 클레이-폴리유산 나노복합제가 고르게 분산될 수 있도록 하는 매트릭스의 역할을 수행한다.

[29]

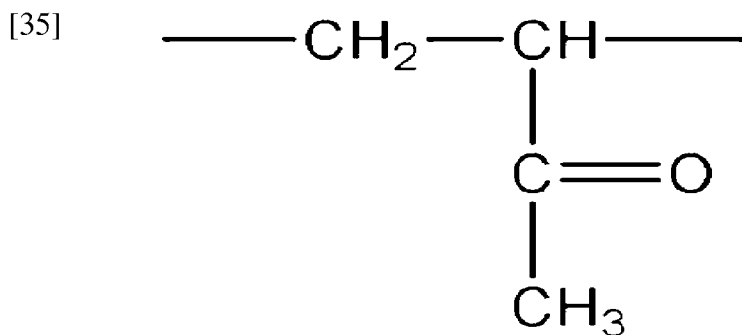
[30] (c) 상용화제

[31] 본 발명에 따른 상용화제는 극성기를 함유하는 탄화수소계 중합체를 사용하는 것이 바람직하다. 극성기를 함유하는 탄화수소계 중합체를 사용할 경우, 중합체의 베이스로 이루어지는 탄화수소 중합체 부분에 의해 상용화제와 폴리올레핀 수지, 및 상용화제와 클레이 강화 폴리유산 수지와 친화성이 양호하게 되어, 결과적으로 얻어지는 수지 조성물에 안정한 구조를 형성시킨다.

[32] 상기 탄화수소계 중합체는 에폭시 변성 폴리스티렌 공중합체, 에틸렌-무수에틸렌-아크릴산 공중합체, 에틸렌-에틸아크릴레이트 공중합체, 에틸렌-알킬아크릴레이트-아크릴산 공중합체, 무수말레산 변성(그래프트) 고밀도 폴리에틸렌, 무수말레산 변성(그래프트) 선형 저밀도 폴리에틸렌, 에틸렌-알킬메타크릴레이트-메타크릴산 공중합체, 에틸렌-부틸아크릴레이트 공중합체, 에틸렌-비닐아세테이트 공중합체, 및 무수말레산 변성(그래프트)에틸렌-비닐아세테이트 공중합체로 이루어지는 군으로부터 1 종 이상 선택된 화합물, 또는 이들의 변성물인 혼합물을 사용할 수 있다.

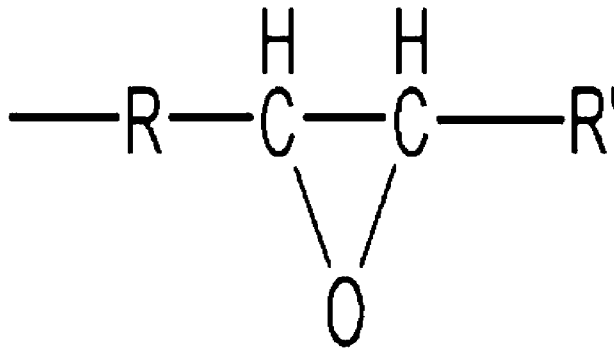
[33] 이 중에서도 상기 에폭시 변성 폴리스티렌 공중합체를 상용화제로 사용할 경우, 상기 에폭시 변성 폴리스티렌 공중합체는 스티렌 70 ~ 99 중량부와 다음 화학식 1로 표시되는 아크릴계 단량체 1 ~ 30 중량부로 이루어진 주쇄; 다음 화학식 2의 에폭시 화합물 1 ~ 80 중량부로 이루어지는 가지(branch)를 포함하는 공중합체가 바람직하다.

[34] [화학식 1]



[36] [화학식 2]

[37]



[38] 상기 화학식 2 에서, R 및 R'는 각각 독립적으로 분자구조의 말단에 이중결합기를 갖는 탄소수 1 ~ 20의 지방족 화합물의 잔기; 또는 탄소수 5 ~ 20의 방향족 화합물의 잔기이다.

[39] 또한, 상기 무수말레산 변성(그래프트) 고밀도 폴리에틸렌, 무수말레산 변성(그래프트) 선형 저밀도 폴리에틸렌, 또는 무수말레산 변성(그래프트)에틸렌-비닐아세테이트 공중합체를 사용하는 경우, 각각 주쇄 100 중량부에 대하여 무수말레산 0.1 ~ 10 중량부로 이루어지는 가지로 구성되는 것이 바람직하다.

[40] 본 발명에서는 상기 상용화제를 전체 조성물 중 5 ~ 20 중량%로 포함되는 것이 용이한 가공성 측면에서 바람직하다.

[41] 본 발명의 클레이 강화 폴리유산-폴리올레핀 열로이 조성물의 제조방법은 a) 나노 클레이와 폴리 유산을 컴파운딩하여 클레이-폴리유산 나노복합체를 제조하는 단계, b) 상기 a) 단계 후 클레이-폴리유산 나노복합체, 폴리올레핀 및 상용화제를 건조 혼합(dry-blending)하여 클레이-폴리유산 나노복합체 블렌드를 제조하는 단계 및 c) 상기 b) 단계 후 클레이-폴리유산 나노복합체 블렌드를 압출기에 넣고 압출하는 단계를 포함한다.

[42] 상기 a) 단계는 구체적으로 폴리유산을 이축 압출기의 주호퍼에 투입하고, 나노 클레이를 사이드 피더에 분리투입 하며, 180 ~ 200 압출온도, 스크류 속도 280 ~ 320 rpm 및 토출조건 8 ~ 12 kg/시간인데, 상기 압출온도, 스크류 속도 및 토출조건 내에서는 압출이 원활하다.

[43] 상기 b) 단계에서의 건조 혼합(dry-blending)은 용융 혼합(melt blending)과 상반되는 개념으로서, 조성물 내에서 클레이-폴리유산 나노복합체, 상용화제, 폴리올레핀이 펠렛의 형태를 유지한 채 혼합되는 것을 의미한다. 본 발명과 같이 상기 조성물을 건조혼합한 조성물로 필름을 제조할 경우 조성물 내에서 폴리유산이 디스크(disk) 형태로 분산되어 차단막의 역할을 하며 가스나 솔벤트의 투과 경로를 길게 하여 차단성을 향상시키는 효과를 가지게 된다. 그러나, 상기 조성물을 용융 혼합시키는 경우, 조성물 내에서 폴리유산이 방울(Droplet) 형태로 분산되어 차단막의 역할을 하지 못하므로 차단성 향상

효과를 가질 수 없어 바람직하지 못하다. 상기 건조 혼합(dry-blending)의 온도 조건은 70 ~ 120 °C인 바, 이 범위 내에서는 조성물의 혼합이 용이하다.

[44] 상기 c) 단계는 당 분야의 통상적인 방법으로, 조건 등의 세부 사항을 특별히 한정하지 않는다.

[45] 이러한 본 발명에 따른 조성물로부터 최종 필름이 제조되는 과정을 아래 도 1에 도시하였다.

[46] 상기 건조 혼합시켜 제조된 조성물은 펠렛 형태로 성형시키고, 이를 다시 압출시켜 시트(sheet) 또는 필름(film) 상으로 제조한다. 이러한 과정을 거쳐 제조된 본 발명의 시트 또는 필름은 폴리올레핀계 수지가 가지는 고유의 가스 및 수분 차단 특성을 월등히 개선시킬 수 있어, 차단 특성이 요구되는 여러가지 성형품에 응용가능성이 높으며, 본 발명에서는 상기 성형품의 형태를 시트 또는 필름으로 기재하였으나, 차단 특성이 필요한 분야라면 그 형태가 이에 한정되는 것이 아니다.

[47]

[48] 이하, 본 발명을 실시예를 참조하여 상세하게 설명한다. 하기에 기재된 실시예는 본 발명의 설명을 위한 것으로 본 발명의 범위를 제한하려는 의도로 제공되는 것은 아니다.

[49] 다음 표 1은 본 발명에서 사용된 폴리올레핀계 수지, 폴리유산, 클레이 및 상용화제를 요약한 것이다.

[50]

[51] 표 1

| 성분          | 상품명         | 제조사                  |
|-------------|-------------|----------------------|
| HDPE        | PB160       | LG화학                 |
| PP          | M710        | LG화학                 |
| LDPE        | 2700J       | LG화학                 |
| PLA(폴리락트산)  | LACTY 9030  | Shimadzu Corporation |
| Clay        | Closite 30B | SCP, 미국              |
| HDPE-g-MAH  | PB3009      | Chemtura             |
| HDPE-g-MAH  | MB100DH     | DUPONT               |
| PP-g-MAH    | PB 3002     | Polybond             |
| LLDPE-g-MAH | MB226DY     | DUPONT               |

[52]

[53] **실시예 1 ~ 3**

[54] 다음 표 2와 같은 조성을 이용하여, 투입 속도 40kg/hr, 스크류(screw) rpm이 200 rpm인 SM 플라텍 동방향 회전 이축 압출기 f40을 이용하여 PLA 97%, 나노

클레이(nanoclay) 3%, IR 1010(열안정제)를 건조혼합 후 주 호퍼(main hopper)에 투입시켰다.

[55]

[56] 표 2

| 합량:중<br>량부 | 클레이<br>강화 PLA | 상용화제            |                |          | 폴리올레핀계 수지 |    |      |
|------------|---------------|-----------------|----------------|----------|-----------|----|------|
|            |               | LLDPE-g-<br>MAH | HDPE-g-M<br>AH | PP-g-MAH | LDPE      | PP | HDPE |
| 실시예<br>1   | 8             | -               | -              | 8        |           | 84 | -    |
| 실시예<br>2   | 8             | 8               | -              | -        | 84        | -  | -    |
| 실시예<br>3   | 8             | -               | 8              | -        | -         | -  | 84   |

[57]

[58] 상기 건조혼합시킨 조성물을 가공온도 베럴(160°C-170°C-180°C-180°C), 아답터(adopter, 180 °C), 다이(die, 190 °C-190 °C-190 °C)의 성형기(경원 90 mm 3 head blow machine, 10 rpm)에 투입시킨 다음, 펠렛 형태로 제조하고, 이를 압출하여 필름 형태로 제조하였다.

[59]

[60] 비교예 1~6

[61] 비교예에서는 실시예에서 사용된 클레이 강화 폴리유산 나노복합재 대신에 폴리유산 자체를 사용하고 다음 표 3 과 같은 조성을 이용하여, 투입 속도 40 kg/hr, 스크류(screw) rpm 200 rpm인 SM 플라텍 동방향 회전 이축 압출기 f40을 이용하여 용융 혼합시킨 후 주 호퍼에 투입시켰다.

[62]

[63] 표 3

| 합량:중량<br>부 | PLA | 상용화제            |                |          | 폴리올레핀계 수지 |      |      |
|------------|-----|-----------------|----------------|----------|-----------|------|------|
|            |     | LLDPE-g-<br>MAH | HDPE-g-M<br>AH | PP-g-MAH | PP        | LDPE | HDPE |
| 비교예1       | -   | -               | -              | -        | 100       | -    | -    |
| 비교예2       | -   | -               | -              | -        | -         | 100  | -    |
| 비교예3       | -   | -               | -              | -        | -         | -    | 100  |
| 비교예4       | 8   | -               | -              | 8        | 84        | -    | -    |
| 비교예5       | 8   | 8               | -              | -        | -         | 84   | -    |
| 비교예6       | 8   | -               | 8              | -        | -         | -    | 84   |

[64]

[65] 상기 조성물을 가공온도 베럴(160°C-170°C-180°C-180°C), 아답티(adopter, 180 °C), 다이(die, 190 °C-190 °C-190 °C)의 성형기(경원 90 mm 3 head blow machine, 10 rpm)에 투입시킨 다음, 펠렛 형태로 제조하고, 이를 압출하여 필름 형태로 제조하였다.

[66]

[67] 실험예

[68] 상기 실시예 1 ~ 3 및 비교예 1 ~ 6 에서 제조된 500 μm 두께의 필름을 24 시간, 23 °C의 온도 및 50 %의 상대습도 조건에서 방치시킨 후 가스투과율 측정기(Mocon OX-TRAN 2/20, U.S.A)를 이용하여 산소 차단성을 측정하였으며, 동일 필름을 1 일 동안 38 °C의 온도 및 100 %의 상대습도 조건에서 수분투과도 측정기(Mocon PERMATRAN 3/33, U.S.A)를 이용하여 수분차단성을 측정하였으며, 그 결과를 다음 표 4 에 나타내었다.

[69]

[70] 표 4

| 구분   | 산소차단성(cc, 500 $\mu$ m/m <sup>2</sup> , 일, 기압) | 수분차단성(g, 500 $\mu$ m/m <sup>2</sup> , 일, 기압) |
|------|---|--|
| 실시예1 | 54  | 1.9  |
| 실시예2 | 84  | 2.76   |
| 실시예3 | 34  | 1.36   |
| 비교예1 | 160   | 1.2  |
| 비교예2 | 330   | 0.31   |
| 비교예3 | 120   | 1.2  |
| 비교예4 | 150   | 2.52   |
| 비교예5 | 323   | 3.2  |
| 비교예6 | 109   | 2.15   |

[71]

[72]

상기 표 4의 결과에서와 같이, 본 발명과 같이 클레이로 보강되어 클레이-폴리유산 나노 복합재를 포함하는 조성물로부터 얻어진 필름의 산소차단 특성과 수분 차단 특성이 폴리유산 자체를 그대로 사용한 비교예에 비해 크게 향상된 것을 확인할 수 있다.

[73]

따라서, 본 발명의 조성물로부터 얻어진 필름은 가스 및 수분에 대한 차단 특성이 우수하여 식품포장용 시트(sheet) 및 필름(film), 연료탱크 및 휴대용 연료탱크(portable fuel container)와 같이 차단 성능이 요구되는 성형제품에 적합하다.

## 청구범위

- [청구항 1] 클레이 강화 폴리유산 수지 5 ~ 50 중량%, 폴리올레핀 40 ~ 90 중량%, 및 상용화제 5 ~ 20 중량%를 포함하는 클레이 강화 폴리유산-폴리올레핀 얼로이 조성물.
- [청구항 2] 제 1 항에 있어서,  
상기 클레이 강화 폴리유산 수지는 폴리유산 수지 100 중량부에 대해서 클레이 0.01 ~ 10 중량부로 포함하는 것을 특징으로 하는 클레이 강화 폴리유산-폴리올레핀 얼로이 조성물.
- [청구항 3] 제 1 항에 있어서,  
상기 폴리유산 수지는 L-유산, D-유산 및 L,D-유산으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 1 종 이상임을 특징으로 하는 클레이 강화 폴리유산-폴리올레핀 얼로이 조성물.
- [청구항 4] 제 1 항에 있어서,  
상기 클레이는 유기물 함량이 1 ~ 45 중량% 포함된 유기화된 층상점토 화합물인 것을 특징으로 하는 클레이 강화 폴리유산-폴리올레핀 얼로이 조성물.
- [청구항 5] 제 1 항에 있어서,  
상기 폴리올레핀은 고밀도 폴리에틸렌(HDPE), 저밀도 폴리에틸렌(LDPE), 선형저밀도폴리에틸렌(LLDPE), 에틸렌-프로필렌 공중합체, 메탈로센-폴리에틸렌, 폴리프로필렌 단독 중합체, 폴리프로필렌 공중합체, 메탈로센-폴리프로필렌, 및 상기 폴리프로필렌 단독 중합체 또는 공중합체의 물성 강화-복합 수지로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 클레이 강화 폴리유산-폴리올레핀 얼로이 조성물.
- [청구항 6] 제 1 항에 있어서,  
상기 상용화제는 극성기를 함유하는 탄화수소계 중합체인 것을 특징으로 하는 클레이 강화 폴리유산-폴리올레핀 얼로이 조성물.
- [청구항 7] 제 6 항에 있어서,  
상기 극성기를 함유하는 탄화수소계 중합체는 에폭시 변성 폴리스티렌 공중합체, 에틸렌-무수에틸렌-아크릴산 공중합체, 에틸렌-에틸아크릴레이트 공중합체, 에틸렌-알킬아크릴레이트-아크릴산 공중합체, 무수말레산 변성(그래프트) 고밀도 폴리에틸렌, 무수말레산 변성(그래프트) 선형 저밀도 폴리에틸렌, 에틸렌-알킬메타크릴레이트-메타크릴산 공중합체, 에틸렌-부틸아크릴레이트 공중합체, 에틸렌-비닐아세테이트 공중합체, 및 무수말레산 변성(그래프트)에틸렌-비닐아세테이트 공중합체로 이루어지는

- 군으로부터 1 종 이상 선택된 화합물, 또는 이들의 변성물인 것을 특징으로 하는 클레이 강화 폴리유산-폴리올레핀 얼로이 조성물.
- [청구항 8] a) 나노 클레이와 폴리 유산을 컴파운딩하여 클레이-폴리유산 나노복합재를 제조하는 단계;  
b) 상기 a) 단계 후 클레이-폴리유산 나노복합재, 폴리올레핀 및 상용화제를 건조 혼합(dry-blending)하여 클레이-폴리유산 나노복합재 블렌드를 제조하는 단계; 및  
c) 상기 b) 단계 후 클레이-폴리유산 나노복합재 블렌드를 압출기에 넣고 압출하는 단계를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 클레이 강화 폴리유산-폴리올레핀 얼로이 조성물의 제조방법.
- [청구항 9] 제 8 항에 있어서,  
상기 a) 단계는 폴리유산을 이축 압출기의 주호퍼에 투입하고, 나노 클레이를 사이드 피더에 분리투입 하며, 180 ~ 200 압출온도, 스크류 속도 280 ~ 320 rpm 및 토출조건 8 ~ 12 kg/시간인 것을 특징으로 하는 클레이 강화 폴리유산-폴리올레핀 얼로이 조성물의 제조방법.
- [청구항 10] 제 8 항에 있어서,  
상기 b) 단계에서 건조 혼합(dry-blending)의 온도 조건은 70 ~ 120 °C인 것을 특징으로 하는 클레이 강화 폴리유산-폴리올레핀 얼로이 조성물의 제조방법.
- [청구항 11] 제 1 항 내지 제 7 항 중에서 선택한 어느 한 항의 조성물을 포함하여 이루어진 필름.
- [청구항 12] 제 11 항에 있어서, 상기 필름의 산소차단성(cc, 500 $\mu$ m/m<sup>2</sup>, 일, 기압)은 100 이하인 것을 특징으로 하는 필름.
- [청구항 13] 제 11 항에 있어서, 상기 필름의 수분차단성(g, 500 $\mu$ m/m<sup>2</sup>, 일, 기압)은 3 이하인 것을 특징으로 하는 필름.

[Fig. 1]

