

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2014-0081978 (43) 공개일자 2014년07월02일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) C08L 67/00 (2006.01) C08L 67/04 (2006.01) C08K 3/34 (2006.01) C08L 101/16 (2006.01)		(71) 출원인 주식회사 휴비스 서울특별시 강남구 학동로 343 (논현동)
(21) 출원번호	10-2012-0150493	(72) 발명자 이광희 대전 대덕구 계족로663번길 32, 4동 1001호 (법동, 삼호아파트)
(22) 출원일자	2012년12월21일	박성윤 대전 유성구 송림로 20, 203동 403호 (하기동, 송림마을2단지아파트)
심사청구일자	2012년12월21일	(74) 대리인 최덕규

전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 **생분해성 폴리에스테르 수지 조성물**

(57) 요약

본 발명에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지조성물은 글루타르산을 포함하는 방향족/지방족 코폴리에스테르 수지 및 폴리락트산을 이축압출기로 혼합하여 제조한다. 상기 글루타르산을 포함하는 방향족/지방족 코폴리에스테르 수지는 전체 폴리에스테르 수지 조성물 기준으로 5 내지 80 중량부, 그리고 상기 폴리락트산은 20 내지 95 중량부의 양으로 사용된다. 상기 글루타르산을 포함하는 방향족/지방족 코폴리에스테르 수지는 폴리락트산과 같거나 그 이상의 용점을 갖는 것이 바람직하다. 본 발명의 폴리에스테르 수지 조성물은 혼합물 제조시 가공성 향상을 위해 탈크와 같은 무기첨가제를 더 첨가할 수 있다. 또한 본 발명의 폴리에스테르 수지 조성물은 혼합물 제조시 두 수지간의 상용성 향상을 위해 글리시딜메타크릴레이트(Glycidyl Methacrylate)와 같은 상용화제를 더 첨가할 수 있다.

(72) 발명자

김춘기

대전 유성구 배울1로 35, 407동 1003호 (관평동,
쌍용스윗닷홈)

신현욱

경기 안양시 동안구 안양판교로 42, 102동 2506호
(관양동, 인덕원삼성아파트)

김우진

대전광역시 서구 둔산2동 은하수아파트 1010동 70
7호

특허청구의 범위

청구항 1

이축압출기로 혼합하여 제조되는 폴리에스테르 수지조성물에 있어서, 글루타르산을 포함하는 방향족/지방족 코폴리에스테르 수지가 5 내지 80 중량부, 및 폴리락트산이 20 내지 95 중량부인 것을 특징으로 하는 생분해성 폴리에스테르 수지조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 글루타르산을 포함하는 방향족/지방족 코폴리에스테르 수지는 디카르복실산성분과 글리콜 성분의 축합중합을 통하여 제조되고, 상기 디카르복실산 성분은 (a) 50 내지 90몰%의 방향족 디카르복실산과 (b) 10 내지 50몰%의 지방족 디카르복실산으로 이루어지고, 상기 글리콜 성분은 1,4-부탄디올, 에틸렌글리콜, 폴리에틸렌글리콜, 이소소르비드, 또는 이들의 혼합물인 것을 특징으로 하는 생분해성 폴리에스테르 수지조성물.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 (a) 방향족 디카르복실산은 디메틸테레프탈레이트, 테레프탈산, 또는 이들의 혼합물이고, 상기 (b) 지방족 디카르복실산은 글루타르산, 또는 글루타르산과 아디프산의 혼합물인 것을 특징으로 하는 생분해성 폴리에스테르 수지조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 글루타르산을 포함하는 방향족/지방족 코폴리에스테르 수지는 폴리락트산의 용점 범위인 150℃ 내지 165℃ 보다 동일하거나 또는 높은 용점을 갖는 것을 특징으로 하는 생분해성 폴리에스테르 수지조성물.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물 100 중량부를 기준으로 10 중량부 이하의 상용화제를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 생분해성 폴리에스테르 수지조성물.

청구항 6

제1항 또는 제5항에 있어서, 상기 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물 100 중량부를 기준으로 20 중량부 이하의 전분을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 생분해성 폴리에스테르 수지조성물.

청구항 7

제1항 또는 제5항에 있어서, 상기 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물 100 중량부를 기준으로 30 중량부 이하의 탈크, 탄산칼슘, 또는 이들의 혼합물을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 생분해성 폴리에스테르 수지조성물.

명세서

기술분야

본 발명은 생분해성이 우수한 폴리에스테르 수지 조성물에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 발명은 생분해성 뿐만 아니라 기계적 물성, 가공성, 다른 수지와와의 상용성도 우수한 폴리에스테르 수지 조성물에 관한 것이다.

[0001]

배경 기술

- [0002] 플라스틱은 뛰어난 물성과 함께 값이 싸고 가벼우며 가공이 용이하고 대량 생산이 가능하여 일상생활에 널리 사용되고 있다. 그러나 세계적으로 환경오염이 사회문제로 대두되고 있으며, 기존 산업분야에서 사용되는 각종 플라스틱의 경우 자연분해가 어려운 난분해성 소재로, 사용 후 매립 및 소각에 의해 처리하는 경우가 많다. 그러나 매립지가 부족하거나 매립하더라도 환경오염문제가 야기되고 있고, 소각시에는 발생하는 유해물질로 역시 환경오염을 유발하고 있다.
- [0003] 플라스틱의 상기와 같은 문제를 해결하고자 생분해가 가능한 소재가 주목을 받고 있으며, 지금까지 개발된 생분해성 수지로는 옥수수 전분으로부터 얻은 원료를 이용하여 만든 폴리락트산(PLA), 입실론-카프로락톤으로 합성된 폴리카프로락톤(PCL), 미생물의 체내 합성으로 제조되는 폴리하이드록시 부틸레이트(PHB), 지방족 디올과 디카르복실산으로 제조된 지방족 폴리에스테르 등이 있다.
- [0004] 그러나 개발된 생분해성 수지의 경우, 기존 소재대비 가격이 높고, 물성이 약해 사용에 제약을 많이 받고 있다. 폴리락트산의 경우 대량생산이 가능해짐에 따라 다른 생분해성 소재대비 저렴하여 용도가 확대되고 있으나 가공성, 내열성, 충격강도, 내구성 등의 문제로 용도적용에 제약을 받고 있다.
- [0005] 이와 같은 문제점을 개선하기 위해 타소재와의 복합과 같은 다양한 시도가 이루어지고 있으며, 한국특허공개 제 2003-0022514호에서는 지방족 폴리에스테르와 폴리락트산의 조성물로 이루어진 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물의 제조방법을 제시하고 있다. 이 경우 폴리락트산과 지방족 폴리에스테르의 컴파운딩을 통한 혼합과정에 있어서 상대적으로 용점이 높은 폴리락트산의 높은 가공온도로 인해 지방족 폴리에스테르의 열적 안정성이 저하되고, 제조된 수지의 기계적 물성을 감소시키는 문제점이 있다.
- [0006] 본 발명자들은 상기와 같은 종래의 문제점을 개선하여 생분해성은 물론 기계적 물성, 내열성, 가공성, 다른 수지와와의 상용성 등도 우수한 본 발명의 폴리에스테르 수지 조성물을 개발하기에 이른 것이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0007] 본 발명의 목적은 생분해성이 우수한 폴리에스테르 수지 조성물을 제공하기 위한 것이다.
- [0008] 본 발명의 다른 목적은 생분해성은 물론 기계적 물성, 내열성, 가공성, 다른 수지와와의 상용성 등도 우수한 폴리에스테르 수지 조성물을 제공하기 위한 것이다.
- [0009] 본 발명의 상기 및 기타의 목적들은 모두 하기 설명되는 본 발명에 의해서 달성될 수 있다.

과제의 해결 수단

- [0010] 본 발명에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지조성물은 글루타르산을 포함하는 방향족/지방족 코폴리에스테르 수지 및 폴리락트산을 이축압출기로 혼합하여 제조하는 것을 그 특징으로 한다. 본 명세서에서 “방향족/지방족”의 의미는 방향족과 지방족 모두를 갖는 것을 의미한다.
- [0011] 상기 글루타르산을 포함하는 방향족/지방족 코폴리에스테르 수지는 전체 폴리에스테르 수지 조성물 기준으로 5 내지 80 중량부, 그리고 상기 폴리락트산은 20 내지 95 중량부의 양으로 사용된다.
- [0012] 상기 글루타르산을 포함하는 방향족/지방족 코폴리에스테르 수지는 폴리락트산의 용점 범위인 150℃ 내지 165℃ 보다 동일하거나 그 이상의 용점을 갖는 것이 바람직하다.
- [0013] 본 발명의 폴리에스테르 수지 조성물은 혼합물 제조시 가공성 향상을 위해 탈크와 같은 무기첨가제를 더 첨가할 수 있다.
- [0014] 또한 본 발명의 폴리에스테르 수지 조성물은 혼합물 제조시 두 수지간의 상용성 향상을 위해 글리시딜메타크릴레이트(Glycidyl Methacrylate)와 같은 상용화제를 더 첨가할 수 있다.

[0015] 본 발명의 폴리에스테르 수지 조성물은 혼합물 제조시 생분해성을 향상시키기 위해 전분을 더 첨가할 수도 있다.

[0016] 이하 본 발명의 구체적인 내용을 하기에 상세히 설명한다.

발명의 효과

[0017] 본 발명은 생분해성은 물론 기계적 물성, 내열성, 가공성, 다른 수지와와의 상용성 등도 우수한 폴리에스테르 수지 조성물을 제공하는 발명의 효과를 갖는다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0018] 본 발명은 생분해성이 우수한 폴리에스테르 수지 조성물에 관한 것으로, 생분해성뿐만 아니라 기계적 물성, 가공성, 다른 수지와와의 상용성도 우수한 폴리에스테르 수지 조성물에 관한 것이다.

[0019] 본 발명에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지조성물은 글루타르산을 포함하는 방향족/지방족 코폴리에스테르 수지 및 폴리락트산을 이축압출기로 혼합하여 제조하는 것을 특징으로 한다.

[0020] 상기 글루타르산을 포함하는 방향족/지방족 코폴리에스테르 수지는 전체 폴리에스테르 수지 조성물 기준으로 5 내지 80 중량부, 그리고 상기 폴리락트산은 20 내지 95 중량부의 함량 범위로 사용된다.

[0021] 본 발명에 사용되는 글루타르산을 포함하는 방향족/지방족 코폴리에스테르 수지는 디카르복실산성분과 글리콜성분의 축합중합을 통하여 제조된다. 사용되는 디카르복실산 성분으로는 (a) 방향족 디카르복실산과 (b) 지방족 디카르복실산이 있다. (a) 방향족 디카르복실산으로는 디메틸테레프탈레이트, 테레프탈산, 또는 이들의 혼합물이 사용가능하고, (b) 지방족 디카르복실산으로 글루타르산, 또는 글루타르산과 아디프산의 혼합물이 사용가능하다. 성분 (a)는 50 내지 90몰% 범위로 사용되는 것이 바람직하고, 성분 (b)는 10 내지 50몰% 범위로 사용되는 것이 바람직하다. 상기 글리콜 성분으로는 1,4-부탄디올, 에틸렌글리콜, 폴리에틸렌글리콜, 이소소르비드, 또는 이들의 혼합물이 사용가능하다.

[0022] 상기 글루타르산을 포함하는 방향족/지방족 코폴리에스테르 수지 내에서 성분 (b)의 함량이 50몰% 초과하는 경우 중합된 수지의 용점이 낮아 내열성이 떨어지며, 10몰% 미만의 경우 최종 폴리락트산과 혼합하여 제조된 수지의 생분해성이 저하될 수 있다.

[0023] 상기 글루타르산을 포함하는 방향족/지방족 코폴리에스테르 수지는 폴리락트산의 용점 범위인 150℃ 내지 165℃ 보다 동일하거나 그 이상의 용점을 갖는 것이 바람직하다.

[0024] 본 발명의 폴리에스테르 수지 조성물은 혼합물 제조시 가공성 향상을 위해 탈크와 같은 무기첨가제를 더 첨가할 수 있다. 탈크 외에도 탄산칼슘과 같은 무기첨가제가 사용될 수 있다. 탈크와 탄산칼슘을 함께 사용하면 컴파운딩 및 성형 가공성을 향상시킬 수 있다. 무기첨가제는 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물 100 중량부를 기준으로 30 중량부 이하로 첨가하는 것이 바람직하다.

[0025] 또한 본 발명의 폴리에스테르 수지 조성물은 혼합물 제조시 두 수지간의 상용성 향상을 위해 글리시딜메타크릴레이트(Glycidyl Methacrylate)나 에틸렌비닐알콜과 같은 상용화제를 더 첨가할 수 있다. 상용화제는 사이드피더를 통해 첨가하며 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물 100 중량부를 기준으로 10 중량부 이하로 첨가하는 것이 바람직하다. 상용화제는 혼합되는 두 수지 사이의 상용성을 향상시키기 위한 것이다.

[0026] 본 발명의 폴리에스테르 수지 조성물은 혼합물 제조시 생분해성을 향상시키기 위해 전분을 더 첨가할 수도 있다. 전분은 최종 제조된 생분해성 폴리에스테르 수지의 생분해도를 조절하고, 가격 경쟁력 확보를 위해 사용된다. 전분은 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물 100 중량부를 기준으로 20 중량부 이하로 첨가하는 것이 바람직하다. 전분을 20 중량부 이상 첨가하면 제조된 생분해성 폴리에스테르 수지의 기계적 물성이 저하될 수 있으므로, 용도에 맞는 적당한량을 첨가하여 최종 수지의 조성을 선정해야 한다. 이러한 조성은 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의하여 용이하게 실시될 수 있다.

[0027] 본 발명은 하기의 실시예에 의하여 더욱 잘 이해될 수 있으며, 하기의 실시예는 본 발명의 예시 목적을 위한 것

이며, 첨부된 특허 청구범위에 의하여 한정하거나 제한하고자 하는 것은 아니다.

[0028] 실시예

[0029] 실시예 1

[0030] 디메틸테레프탈레이트와 1,4-부탄디올의 축합중합을 통한 수지를 제조함에 있어, 디메틸테레프탈레이트 대비 글루타르산을 25몰% 비율이 되도록 투입하여 방향족/지방족 코폴리에스테르 수지를 제조한다.

[0031] 이렇게 제조된 방향족/지방족 코폴리에스테르 수지 18 중량부, 폴리락트산 70 중량부, 글리시딜메타크릴레이트 2.5 중량부, 및 탈크 9.5 중량부를 첨가한 뒤 이축압출기를 이용하여 펠렛상태의 수지를 제조한다..

[0032] 얻어진 수지는 제습건조후 싱글스크류 티-다이 압출기를 이용하여 60 μ m 두께의 필름을 성형한다. 이 필름을 이용하여 인장강도, 신율 및 생분해도를 측정하였고, 그 결과를 표 1에 나타내었다.

[0033] 실시예 2-5 및 비교예 1-5

[0034] 하기 표 1에 기재된 바와 같이 공중합 원료, 폴리락트산과의 혼합비율, 상용화제, 무기첨가제 및 전분함량을 달리하는 것 외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다.

[0035] 상기 실시예 및 비교예에서 제조된 시편에 대하여 하기와 같이 물성을 측정하였다.

[0036] * 용점: 시차주사열량계(Perkin Elmer, DSC)를 이용하여 측정하였다.

[0037] * 인장강도, 신율: 인스트론社(Instron)의 UTM 4520 인장시험기를 사용하여 측정하였다.(ASTM D 638)

[0038] * 생분해성: 얻어진 공중합 폴리에스테르 칩을 냉동분쇄한 후, 퇴비화 조건에서의 생분해를 위해 일정한 조건 (52~58℃, 습도 80~90%)으로 유지되는 퇴비속에 매립하여 일정한 시간 간격으로 생분해도를 측정하였다. 이때 사용된 표준조양 및 매립조건은 ASTM D 5338-92를 따랐다.

표 1

			실시예					비교예			
			1	2	3	4	5	1	2	3	4
방향족/지방족 코폴리에스테르	디카르복실산 (몰%)	글루타르산	25	25	25	25	10	25	25	30	-
		아디프산	-	-	-	-	30	-	-	30	-
	글리콜 (몰%)	1,4-부탄디올	100	100	100	100	100	100	100	100	-
	용점 (Tm, °C)		183	183	183	183	161	183	183	N.D	-
	복합비율 (%)		18	5	65	15	18	18	5	18	-
폴리락트산	복합비율 (%)		70	83	25	55	70	82	53	70	100
상용화제	글리시딜메타크릴레이트(wt%)		2.5	2.5	-	2.5	2.5	-	2.5	2.5	-
무기첨가제	Talc (wt%)		9.5	9.5	10	7.5	9.5	-	9.5	9.5	-
전분	전분 (wt%)		-	-	10	20	-	-	30	-	-
필름	인장강도 (Mpa)	MD	47	36	53	25	42	-	12	17	33
		CD	39	30	36	22	34	-	10	8	26
	신율 (%)	MD	713	246	768	545	809	-	15	227	24
		CD	719	182	730	462	791	-	3	56	2
생분해성 무게감소율(%)	3개월 후(%)		63	70	42	68	75	-	76	64	82

[0039]

- [0040] 상기 표 1의 결과로부터 알 수 있는 바와 같이, 글루타르산을 포함하는 방향족/지방족 코폴리에스테르 수지와 폴리락트산으로 제조된 필름은 폴리락트산 단독으로 제조된 필름(비교예 4)에 비해 기계적 물성이 우수하며, 상용화제 및 무기첨가제를 첨가함으로 이축압출기를 통한 혼합 및 필름 성형시 가공성을 향상시키는 것을 확인할 수 있다. 또한 비교예 2 결과를 통해 과량의 전분이 포함될 경우, 생분해성은 향상되나 기계적물성이 저하되는 것을 확인할 수 있다.
- [0041] 본 발명은 특허청구범위에서 청구하는 본 발명의 요지를 벗어남이 없이 당해 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의하여 다양한 변형실시가 가능하고 첨부된 도면으로부터 쉽게 파악될 수 있는 사항은 본 발명의 내용에 포함되는 것으로 보아야 할 것이다.