



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2025년03월07일

(11) 등록번호 10-2777093

(24) 등록일자 2025년02월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08L 67/02 (2006.01) C08G 63/16 (2006.01)

C08G 63/78 (2006.01) C08K 3/02 (2006.01)

C08K 5/5419 (2006.01) C08K 5/5435 (2006.01)

C08L 83/04 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C08L 67/02 (2013.01)

C08G 63/16 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2022-0062445

(22) 출원일자 2022년05월21일

심사청구일자 2022년05월21일

(65) 공개번호 10-2023-0162745

(43) 공개일자 2023년11월28일

(56) 선행기술조사문헌

JP2002363291 A*

JP2009030206 A*

KR1020190110192 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

에스케이리비오 주식회사

경기도 수원시 장안구 정자로 102 (정자동)

(72) 발명자

김성동

경기도 수원시 장안구 정자로 102 SKC 첨단기술중앙연구소

김경연

경기도 수원시 장안구 정자로 102 SKC 첨단기술중앙연구소

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

김규훈

전체 청구항 수 : 총 10 항

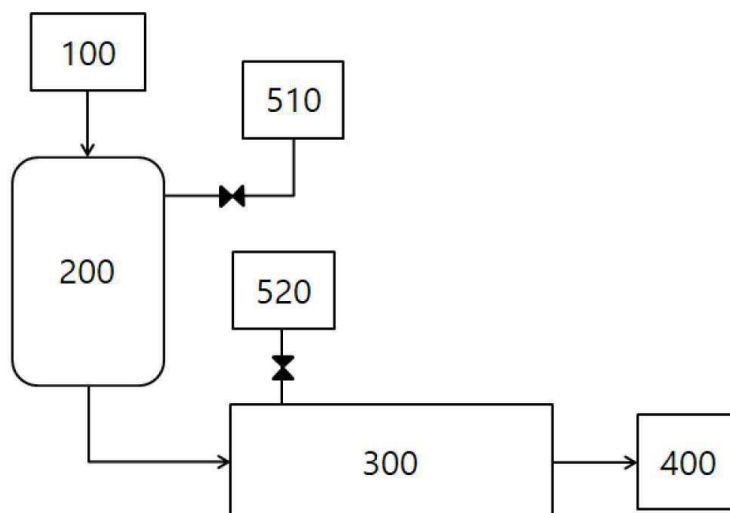
심사관 : 한승수

(54) 발명의 명칭 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물 및 이의 제조방법

(57) 요약

실시예는 디올, 방향족 디카르복실산 및 지방족 디카르복실산을 포함하는 폴리에스테르 수지를 포함하고, 지방족 카르복실산 당 생분해도가 1.7 이상이고, 상기 지방족 카르복실산 당 생분해도는 9주 후 생분해도를 전체 디카르복실산 중 상기 지방족 디카르복실산의 비율로 나눈 값이고, 상기 9주 후 생분해도는 85% 이상인 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물을 제공한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C08G 63/78 (2013.01)

C08K 3/02 (2013.01)

C08K 5/5419 (2013.01)

C08K 5/5435 (2013.01)

C08L 83/04 (2013.01)

C08G 2230/00 (2013.01)

C08K 2003/023 (2013.01)

C08L 2201/06 (2013.01)

(72) 발명자

정주영

경기도 수원시 장안구 정자로 102 SKC 첨단기술중앙연구소

류지연

서울특별시 종로구 종로 1 길 50 (중학동, 더케이 트윈타워 B동)

김훈

경기도 수원시 장안구 정자로 102 SKC 첨단기술중앙연구소

변준수

경기도 수원시 장안구 정자로 102 SKC 첨단기술중앙연구소

정은선

경기도 수원시 장안구 정자로 102 SKC 첨단기술중앙연구소

명세서

청구범위

청구항 1

디올, 방향족 디카르복실산 및 지방족 디카르복실산을 에스테르화 반응시키켜 예비 중합체를 형성하는 단계;
 상기 예비 중합체를 축중합하여 축중합 조성물을 형성하는 단계; 및
 상기 축중합 조성물 및 실리콘계 내가수분해제를 반응시키는 단계를 포함하고,
 35% 내지 60%의 1주 후 가수분해도를 가지고,
 80% 이상의 생분해도를 가지고,
 철 원소를 조성물 전체 중량을 기준으로 0.1ppm 내지 200ppm으로 포함하고,
 상기 생분해도는 KS M3100-1에 따라 이산화탄소의 발생량으로 측정되고,
 상기 1주 후 가수 분해도는 온도 80℃ 및 습도 100%의 고온 고습 조건에서 생분해성 폴리에스테르 조성물이 1주 동안 배치될 때, 상기 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물의 초기 대비 수평균 분자량의 감소율이고,
 상기 디올은 1,4-부탄디올을 포함하고, 상기 방향족 디카르복실산은 디메틸 테레프탈레이트 또는 테레프탈산을 포함하고, 상기 지방족 디카르복실산은 아디프산을 포함하는 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물의 제조방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 금속염을 첨가하는 단계를 더 포함하는 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물의 제조방법.

청구항 3

제 2 항에 있어서, 상기 금속염은 상기 철 원소 또는 실리콘 원소를 포함하는 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물의 제조방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 상기 내가수분해제는 2개 이상의 관능기를 포함하는 실란을 포함하는 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물의 제조방법.

청구항 5

제 4 항에 있어서, 상기 내가수분해제는 에폭시기 또는 알콕시기를 포함하는 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물의 제조방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 축중합 조성물 및 상기 실리콘계 내가수분해제를 반응시키는 단계는

상기 축중합 조성물 및 상기 실리콘계 내가수분해제를 180℃ 내지 260℃의 온도에서, 5분 내지 60분 동안 반응시키는 단계를 포함하는 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물의 제조방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서, 산가가 2.0 mg KOH/g 이하인 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물의 제조방법.

청구항 8

삭제

청구항 9

디올, 방향족 디카르복실산 및 지방족 디카르복실산을 포함하는 폴리에스테르 수지;

금속염; 및

실리콘 원소를 포함하고,

상기 금속염은 철 원소를 포함하고,

1주 후 가수분해도가 35% 내지 60%이고,

80% 이상의 생분해도를 가지고,

상기 철 원소를 조성물 전체 중량을 기준으로 0.1ppm 내지 200ppm으로 포함하고,

상기 실리콘 원소를 전체 중량을 기준으로 0.5ppm 내지 500ppm으로 포함하고,

상기 생분해도는 KS M3100-1에 따라 이산화탄소의 발생량으로 측정되고,

상기 1주 후 가수 분해도는 온도 80℃ 및 습도 100%의 고온 고습 조건에서 생분해성 폴리에스테르 조성물이 1주 동안 배치될 때, 상기 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물의 초기 대비 수평균 분자량의 감소율이고,

상기 디올은 1,4-부탄디올을 포함하고, 상기 방향족 디카르복실산은 디메틸 테레프탈레이트 또는 테레프탈산을 포함하고, 상기 지방족 디카르복실산은 아디프산을 포함하는 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물.

청구항 10

제 9 항에 있어서, 상기 실리콘 원소 대비 철 원소의 중량 비율은 0.1 내지 0.7인 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물.

청구항 11

제 10 항에 있어서,

3주 후 가수분해도가 85% 이상이고,

상기 3주 후 가수분해도는 하기의 측정 방법에 의해서 측정되는 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물.

[측정 방법]

상기 3주 후 가수 분해도는 온도 80℃ 및 습도 100%의 고온 고습 조건에서 상기 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물이 3주 동안 배치될 때, 상기 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물의 초기 대비 수평균 분자량의 감소율이다.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 실시예는 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 환경 문제에 대한 우려가 증가함에 따라 다양한 생활 용품 특히, 일회용 제품의 처리 문제에 대한 해결 방안이 요구되고 있다. 구체적으로, 고분자 재료는 저렴하면서 가공성 등의 특성이 우수하여 필름, 섬유, 포장재, 병, 용기 등과 같은 다양한 제품들을 제조하는데 널리 이용되고 있으나, 사용된 제품의 수명이 다하였을 때 소각 처리시에는 유해한 물질이 배출되고, 자연적으로 완전히 분해되기 위해서는 종류에 따라 수백 년이 걸리는 단점을 가지고 있다.

[0003] 이러한 고분자의 한계를 극복하기 위하여 빠른 시간 내에 분해되는 생분해성 고분자에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 생분해성 고분자로서 폴리유산(poly lactic acid, PLA), 폴리부틸렌아디페이트 테레프탈레이트(polybutyleneadipate terephthalate, PBAT), 폴리부틸렌숙시네이트(polybutylene succinate, PBS) 등이 사용되고 있다.

[0004] 이와 같은 생분해성 수지 조성물과 관련하여, 한국 공개 특허 제2012-0103158호 등에 개시되어 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 실시예는 수분에 노출 시, 적절한 초기 가수분해도를 가지면서, 동시에, 폐기시에는 수중에서 높은 가수분해도를 가지고, 높은 생분해도를 가지는 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물 및 이의 제조방법을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0006] 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물의 제조방법은 디올, 방향족 디카르복실산 및 지방족 디카르복실산을 에스테르화 반응시키켜 예비 중합체를 형성하는 단계; 상기 예비 중합체를 축중합하여 축중합 조성물을 형성하는 단계; 및 상기 축중합 조성물 및 실리콘계 내가수분해제를 반응시키는 단계를 포함한다.

[0007] 일 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물의 제조방법은 금속염을 첨가하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0008] 일 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물의 제조방법에서, 상기 금속염은 질소 원소를 포함할 수 있다.

[0009] 일 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물의 제조방법에서, 상기 내가수분해제는 2 개 이상의 관능기를 포함하는 실란을 포함할 수 있다.

[0010] 일 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물의 제조방법에서, 상기 내가수분해제는 에폭시기 또는 알콕시기를 포함할 수 있다.

[0011] 일 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물의 제조방법에서, 상기 축중합 조성물 및 상기 실리콘계 내가수분해제를 반응시키는 단계는 상기 축중합 조성물 및 상기 실리콘계 내가수분해제를 180℃ 내지 260℃의 온도에서, 5분 내지 60분 동안 반응시키는 단계를 포함할 수 있다.

[0012] 일 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물의 산가가 2.0 mg KOH/g 이하일 수 있다.

[0013] 일 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물에서, 1주 후 가수분해도가 35% 내지 60%이고, 상기 1주 후 가수 분해도는 온도 80℃ 및 습도 100%의 고온 고습 조건에서 상기 생분해성 폴리에스테르 필름이 1주 동안 배치될 때, 상기 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물의 초기 대비 수평균 분자량의 감소율일 수 있다.

[0014] 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물은 디올, 방향족 디카르복실산 및 지방족 디카르복실산을 포함하는 폴리에스테르 수지; 금속염; 및 실리콘 원소를 포함한다.

[0015] 일 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물에서, 상기 금속염은 철 원소를 포함하고, 상기 실리콘 원소 대비 철 원소의 비율은 0.2 내지 0.7일 수 있다.

[0016] 일 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물에서, 1주 후 가수분해도가 35% 내지 60%이고, 3주 후 가수분해도가 85% 이상이고, 상기 1주 후 가수 분해도 및 상기 3주 후 가수분해도는 하기의 측정 방법에 의해서 측정될 수 있다.

[0017] [측정 방법]

[0018] 상기 1주 후 가수 분해도는 온도 80℃ 및 습도 100%의 고온 고습 조건에서 상기 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물이 1주 동안 배치될 때, 상기 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물의 초기 대비 수평균 분자량의 감소율이고,

[0019] 상기 3주 후 가수 분해도는 온도 80℃ 및 습도 100%의 고온 고습 조건에서 상기 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물이 3주 동안 배치될 때, 상기 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물의 초기 대비 수평균 분자량의 감소율이다.

발명의 효과

[0020] 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물의 제조방법은 축중합 조성물 및 실리콘계 내가수분해제를 반응시키는 단계를 포함한다. 이에 따라서, 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물은 향상된 내가수분

해성을 가질 수 있다. 또한, 상기 실리콘계 내가수분해제는 상기 축중합 조성물에 포함된 고분자 수지를 커플링시키는 커플링제 기능을 수행할 수 있다.

[0021] 이에 따라서, 상기 실리콘계 내가수분해제는 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물의 중합도를 향상시킬 수 있다.

[0022] 따라서, 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물은 상기 실리콘계 내가수분해제를 포함하기 때문에, 소수성 특징을 가질 수 있으며, 적절한 가수분해도를 가질 수 있다.

[0023] 또한, 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물의 제조방법은 금속염을 첨가하는 공정을 더 포함할 수 있다. 상기 금속염에 의해서, 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물의 생분해도가 향상될 수 있다. 또한, 상기 금속염에 의해서, 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물에서 후기 가수분해도가 향상될 수 있다. 즉, 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물은 적절한 금속 함량 및 적절한 실리콘 원소 함량을 가질 수 있다.

[0024] 이에 따라서, 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물은 실사용 기간에 향상된 물성을 가지면서도, 사용 후, 용이하게 생분해될 수 있다.

[0025] 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물은 포장용 필름 등에 효율적으로 적용될 수 있다. 즉, 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물로 제조된 필름은 포장용 등의 일반적인 용도로 사용될 수 있다. 이때, 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물은 초기에 낮은 가수 분해도를 가질 수 있고, 사용자가 일반적인 사용 기간 내에는 상기 생분해성 폴리에스테르 필름은 일정 정도 이상의 기계적 및 화학적 물성을 유지할 수 있다.

[0026] 이와 동시에, 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물은 높은 생분해도를 가지기 때문에, 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물에 의해서 제조된 필름은 사용된 후, 폐기될 때, 용이하게 분해될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0027] 도 1은 실시예에 따른 폴리에스테르 수지 조성물을 제조하기 위한 장치를 도시한 개략도이다.

도 2는 실시예에 따른 폴리에스테르 수지 조성물에 의해서 형성되는 생분해성 성형품의 일 예를 도시한 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0028] 이하, 구현예를 통해 발명을 상세하게 설명한다. 구현예는 이하에서 개시된 내용에 한정되는 것이 아니라 발명의 요지가 변경되지 않는 한, 다양한 형태로 변형될 수 있다.

[0029] 본 명세서에 있어서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함" 한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한, 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[0030] 또한, 본 명세서에 기재된 구성요소의 물성 값, 치수 등을 나타내는 모든 수치 범위는 특별한 기재가 없는 한 모든 경우에 "약"이라는 용어로 수식되는 것으로 이해하여야 한다.

[0031] 본 명세서에서 제 1, 제 2, 1차, 2차 등의 용어는 다양한 구성요소를 설명하기 위해 사용되는 것이고, 상기 구성요소들은 상기 용어에 의해 한정되지 않는다. 상기 용어들은 하나의 구성요소를 다른 구성요소로 구별하는 목적으로만 사용된다.

[0032] 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물은 생분해성 폴리에스테르 수지를 포함한다. 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물은 상기 생분해성 폴리에스테르 수지를 단독으로 포함하거나, 다른 수지 또는 첨가제와 함께 포함할 수 있다.

[0033] 상기 생분해성 폴리에스테르 수지는 디올, 방향족 디카르복실산 및 지방족 디카르복실산을 포함한다. 상기 생분해성 폴리에스테르 수지는 디올 잔기, 방향족 디카르복실산 잔기 및 지방족 디카르복실산 잔기를 포함한다. 상기 디올 잔기는 상기 디올로부터 유래되고, 상기 방향족 디카르복실산 잔기는 상기 방향족 디카르복실산으로부터 유래되고, 상기 지방족 디카르복실산 잔기는 상기 지방족 디카르복실산으로부터 유래된다. 상기 생분해성 폴리에스테르 수지는 디올 성분, 방향족 디카르복실산 성분 및 지방족 디카르복실산 성분을 포함한다. 마찬가지로, 상기 디올 성분은 상기 디올로부터 유래되고, 상기 방향족 디카르복실산 성분은 상기 방향족 디카

르복실산으로부터 유래되고, 상기 지방족 디카르복실산 성분은 상기 지방족 디카르복실산으로부터 유래될 수 있다.

- [0034] 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물에 대한 설명에서, 디올 잔기는 디올로 표현될 수 있다. 상기 생분해성 폴리에스테르 수지에서, 디카르복실산 잔기는 디카르복실산으로 표현될 수 있다. 또한, 상기 잔기는 상기 성분으로 표현할 수 있다.
- [0035] 상기 디올은 지방족 디올일 수 있다. 상기 디올은 바이오 유래 디올일 수 있다. 상기 디올은 에탄디올, 1,2-프로판디올, 1,3-프로판디올, 2-메틸-1,3-프로판디올, 2,2-디메틸-1,3-프로판디올, 2,2-디에틸-1,3-프로판디올, 2-에틸-2-이소부틸-1,3-프로판디올, 1,2-부탄디올, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 3-메틸-1,5-펜탄디올, 2,2,4-트리메틸-1,3-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 2-에틸-1,3-헥산디올, 2,4-디메틸-2-에틸-1,3-헥산디올, 2,2,4-트리메틸-1,6-헥산디올, 2-메틸-1,8-옥탄디올, 1,9-노난디올, 1,10-데칸디올 및 1,12-옥타데칸디올 또는 이들의 유도체들로 구성되는 그룹으로부터 적어도 하나 이상 선택될 수 있다.
- [0036] 상기 디올은 1,4-부탄디올, 1,2-에탄디올, 1,3-프로판디올, 디에틸렌글리콜, 네오펜틸글리콜 또는 이들의 유도체들로 구성되는 그룹으로부터 적어도 하나 이상 선택될 수 있다.
- [0037] 상기 디올은 1,4-부탄디올, 1,2-에탄디올, 1,3-프로판디올 또는 이들의 유도체들로 구성되는 그룹으로부터 적어도 하나 이상 선택될 수 있다.
- [0038] 상기 디올은 1,4-부탄디올 또는 이의 유도체를 포함할 수 있다.
- [0039] 상기 방향족 디카르복실산은 프탈산, 테레프탈산, 이소프탈산, 1,4-나프탈렌디카르복실산, 1,5-나프탈렌디카르복실산, 2,6-나프탈렌디카르복실산, 1,8-나프탈렌디카르복실산, 4,4'-디페닐디카르복실산, 4,4'-디페닐에테르디카르복실산, 안트라센디카르복실산, 페난트렌디카르복실산 또는 이들의 유도체들로 구성되는 그룹으로부터 적어도 하나 이상 선택될 수 있다.
- [0040] 상기 방향족 디카르복실산은 테레프탈산, 디메틸 테레프탈레이트, 2,6-나프탈렌 디카르복실산, 이소프탈산 또는 이들의 유도체들로 구성되는 그룹으로부터 적어도 하나 이상 선택될 수 있다.
- [0041] 상기 방향족 디카르복실산은 테레프탈산, 디메틸 테레프탈레이트 또는 이들의 유도체를 포함할 수 있다.
- [0042] 상기 지방족 디카르복실산은 옥살산, 말론산, 석신산, 말레산, 푸마르산, 글루타르산, 아디프산, 피멜산, 서버산, 아젤라산, 세박산, 도데칸디카르복실산, 1,4-시클로헥산디카르복실산 또는 이들의 유도체들로 구성되는 그룹으로부터 적어도 하나 이상 선택될 수 있다.
- [0043] 상기 지방족 디카르복실산은 아디프산, 숙신산, 세바신산 또는 이들의 유도체들로 구성되는 그룹으로부터 적어도 하나 이상 선택될 수 있다.
- [0044] 상기 지방족 디카르복실산은 아디프산 또는 이의 유도체를 포함할 수 있다.
- [0045] 상기 생분해성 폴리에스테르 수지에서, 상기 디올을 포함하는 전체 디올 잔기 및 상기 방향족 디카르복실산 및 상기 지방족 디카르복실산을 포함하는 전체 디카르복실산 잔기의 몰비는 약 1:0.9 내지 약 1:1.1 일 수 있다. 전체 디올 잔기 및 전체 디카르복실산 잔기의 몰비는 약 1:0.95 내지 약 1:1.05 일 수 있다.
- [0046] 상기 생분해성 폴리에스테르 수지에서, 상기 방향족 디카르복실산 잔기 및 상기 지방족 디카르복실산 잔기의 몰비는 약 3:7 내지 약 7:3일 수 있다. 상기 생분해성 폴리에스테르 수지에서, 상기 방향족 디카르복실산 잔기 및 상기 지방족 디카르복실산 잔기의 몰비는 약 3.3:6.7 내지 약 6.7:3.3일 수 있다. 상기 생분해성 폴리에스테르 수지에서, 상기 방향족 디카르복실산 잔기 및 상기 지방족 디카르복실산 잔기의 몰비는 약 4:6 내지 약 6:4일 수 있다. 상기 생분해성 폴리에스테르 수지에서, 상기 방향족 디카르복실산 잔기 및 상기 지방족 디카르복실산 잔기의 몰비는 약 4.2:5.8 내지 약 5:5일 수 있다.
- [0047] 상기 생분해성 폴리에스테르 수지는 전체 디올을 기준으로 약 90몰% 이상의 함량으로 1,4-부탄디올로부터 유래되는 디올 잔기를 포함할 수 있다. 상기 생분해성 폴리에스테르 수지는 전체 디올을 기준으로 약 95몰% 이상의 함량으로 1,4-부탄디올로부터 유래되는 디올 잔기를 포함할 수 있다. 상기 생분해성 폴리에스테르 수지는 전체 디올을 기준으로 약 98몰% 이상의 함량으로 1,4-부탄디올로부터 유래되는 디올 잔기를 포함할 수 있다.
- [0048] 상기 생분해성 폴리에스테르 수지는 전체 디카르복실산을 기준으로 약 30몰% 내지 약 70몰%의 함량으로 테레프탈산 또는 디메틸 테레프탈레이트로부터 유래되는 방향족 디카르복실산 잔기를 포함할 수 있다. 상기 생분해성

폴리에스테르 수지는 전체 디카르복실산을 기준으로 약 35몰% 내지 약 65몰%의 함량으로 테레프탈산 또는 디메틸 테레프탈레이트로부터 유래되는 방향족 디카르복실산 잔기를 포함할 수 있다. 상기 생분해성 폴리에스테르 수지는 전체 디카르복실산을 기준으로 약 40몰% 내지 약 59몰%의 함량으로 테레프탈산 또는 디메틸 테레프탈레이트로부터 유래되는 디카르복실산 잔기를 포함할 수 있다. 상기 생분해성 폴리에스테르 수지는 전체 디카르복실산을 기준으로 약 43몰% 내지 약 53몰%의 함량으로 테레프탈산 또는 디메틸 테레프탈레이트로부터 유래되는 방향족 디카르복실산 잔기를 포함할 수 있다.

[0049] 상기 생분해성 폴리에스테르 수지는 전체 디카르복실산을 기준으로 약 30몰% 내지 약 70몰%의 함량으로 아디프산으로부터 유래되는 지방족 디카르복실산 잔기를 포함할 수 있다. 상기 생분해성 폴리에스테르 수지는 전체 디카르복실산을 기준으로 약 35몰% 내지 약 65몰%의 함량으로 아디프산으로부터 유래되는 지방족 디카르복실산 잔기를 포함할 수 있다. 상기 생분해성 폴리에스테르 수지는 전체 디카르복실산을 기준으로 약 41몰% 내지 약 60몰%의 함량으로 아디프산으로부터 유래되는 지방족 디카르복실산 잔기를 포함할 수 있다. 상기 생분해성 폴리에스테르 수지는 전체 디카르복실산을 기준으로 약 47몰% 내지 약 57몰%의 함량으로 아디프산으로부터 유래되는 지방족 디카르복실산 잔기를 포함할 수 있다.

[0050] 또한, 상기 생분해성 폴리에스테르 수지는 제 1 블록 및 제 2 블록을 포함할 수 있다. 상기 생분해성 폴리에스테르 수지는 상기 제 1 블록 및 상기 제 2 블록이 교대로 결합된 분자 구조를 가질 수 있다.

[0051] 상기 제 1 블록은 상기 디올 잔기 및 상기 방향족 디카르복실산 잔기를 포함할 수 있다. 상기 제 1 블록은 상기 디올 및 상기 방향족 디카르복실산의 에스테르화 반응에 의해서 형성된 것일 수 있다. 상기 제 1 블록은 상기 디올 잔기 및 상기 방향족 디카르복실산 잔기 만을 포함할 수 있다. 상기 제 1 블록은 상기 디올 및 상기 방향족 디카르복실산의 에스테르화 반응에 의해서 형성된 반복 단위 만을 포함할 수 있다. 즉, 상기 제 1 블록은 상기 지방족 디카르복실산 결합되기 전까지의 상기 디올 및 상기 방향족 디카르복실산의 반복 단위의 합을 의미할 수 있다.

[0052] 상기 제 2 블록은 상기 디올 잔기 및 상기 지방족 디카르복실산 잔기를 포함할 수 있다. 상기 제 2 블록은 상기 디올 및 상기 지방족 디카르복실산의 에스테르화 반응에 의해서 형성된 것일 수 있다. 상기 제 2 블록은 상기 디올 잔기 및 상기 지방족 디카르복실산 잔기 만을 포함할 수 있다. 상기 제 2 블록은 상기 디올 및 상기 지방족 디카르복실산의 에스테르화 반응에 의해서 형성된 반복 단위 만을 포함할 수 있다. 즉, 상기 제 2 블록은 상기 방향족 디카르복실산 결합되기 전까지의 상기 디올 및 상기 지방족 디카르복실산의 반복 단위의 합을 의미할 수 있다.

[0053] 상기 생분해성 폴리에스테르 수지에서, 상기 제 1 블록의 개수(X) 및 상기 제 2 블록의 개수(Y)의 비(X/Y)가 약 0.5 내지 약 1.5일 수 있다. 상기 생분해성 폴리에스테르 수지에서, 상기 제 1 블록의 개수(X) 및 상기 제 2 블록의 개수(Y)의 비(X/Y)가 약 0.6 내지 약 1.4일 수 있다. 상기 생분해성 폴리에스테르 수지에서, 상기 제 1 블록의 개수(X) 및 상기 제 2 블록의 개수(Y)의 비(X/Y)가 약 0.7 내지 약 1.3일 수 있다. 상기 생분해성 폴리에스테르 수지에서, 상기 제 1 블록의 개수(X) 및 상기 제 2 블록의 개수(Y)의 비(X/Y)가 약 0.75 내지 약 1.2일 수 있다. 또한, 상기 생분해성 폴리에스테르 수지에서, 상기 제 1 블록의 개수(X) 및 상기 제 2 블록의 개수(Y)의 비(X/Y)는 0.8 내지 1일 수 있다. 상기 제 1 블록의 개수가 상기 제 2 블록의 개수보다 더 작을 수 있다.

[0054] 상기 제 1 블록의 개수는 약 30 내지 약 300일 수 있다. 상기 제 1 블록의 개수는 약 40 내지 약 250일 수 있다. 상기 제 1 블록의 개수는 약 50 내지 약 220일 수 있다. 상기 제 1 블록의 개수는 약 60 내지 약 200일 수 있다. 상기 제 1 블록의 개수는 약 70 내지 약 200일 수 있다. 상기 제 1 블록의 개수는 약 75 내지 약 200일 수 있다.

[0055] 상기 제 1 블록의 개수는 상기 방향족 디카르복실산의 함량, 상기 생분해성 폴리에스테르 수지의 분자량 및 후술되는 교대화 비율에 따라서 달라질 수 있다. 즉, 상기 방향족 디카르복실산의 몰비가 높아짐에 따라서, 상기 생분해성 폴리에스테르 수지의 분자량이 커짐에 따라서 및 후술되는 교대화 비율이 높아짐에 따라서, 상기 제 1 블록의 개수는 많아질 수 있다.

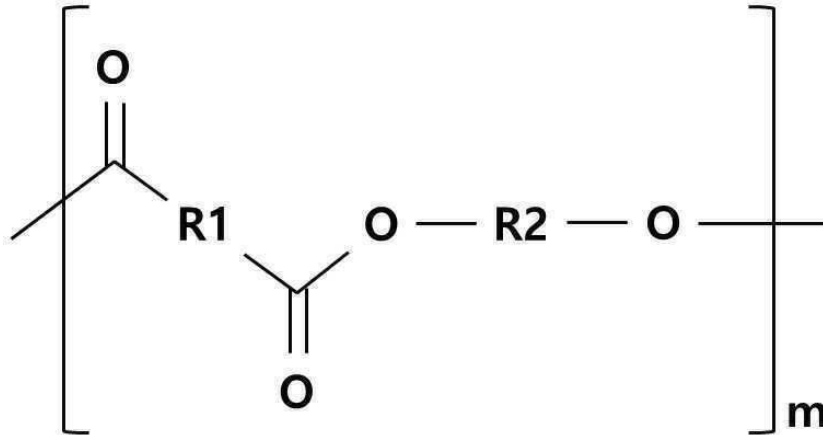
[0056] 상기 제 2 블록의 개수는 약 30 내지 약 300일 수 있다. 상기 제 2 블록의 개수는 약 40 내지 약 250일 수 있다. 상기 제 2 블록의 개수는 약 50 내지 약 220일 수 있다. 상기 제 2 블록의 개수는 약 60 내지 약 200일 수 있다. 상기 제 2 블록의 개수는 약 70 내지 약 200일 수 있다. 상기 제 2 블록의 개수는 약 75 내지 약 200일 수 있다.

[0057] 상기 생분해성 폴리에스테르 수지가 상기 범위로 상기 제 1 블록 및 상기 제 2 블록을 포함할 때, 실시예에 따

른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물은 적절한 기계적 강도를 가지면서, 적절한 생분해도를 가질 수 있다. 또한, 상기 생분해성 폴리에스테르 수지가 상기 범위로 상기 제 1 블록 및 상기 제 2 블록을 포함할 때, 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물은 향상된 유연성을 가지면서, 동시에, 향상된 강성을 가질 수 있다. 이에 따라서, 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물은 사출품 등에 용이하게 사용될 수 있다. 또한, 상기 생분해성 폴리에스테르 수지가 상기 범위로 상기 제 1 블록 및 상기 제 2 블록을 포함할 때, 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물은 자외선 등에 적절한 내구성을 가지면서, 동시에 적절한 생분해성을 가질 수 있다.

[0058] 상기 제 1 블록은 하기의 화학식 1로 표시될 수 있다.

[0059] [화학식 1]



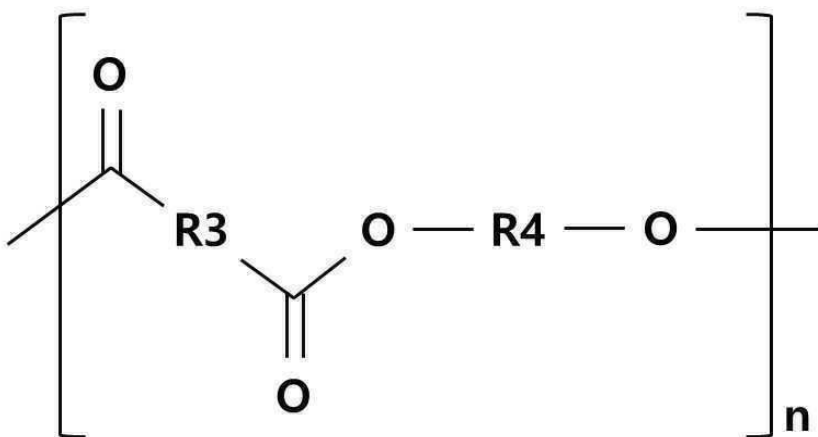
[0060]

[0061] 여기서, 상기 R1은 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20개인 아릴렌기이고, 상기 R2는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20개인 알킬렌기이고, 상기 m은 1 내지 20일 수 있다.

[0062] 상기 R1은 치환 또는 비치환된 페닐렌기이고, 상기 R2는 부틸렌기일 수 있다.

[0063] 상기 제 2 블록은 하기의 화학식 2로 표시될 수 있다.

[0064] [화학식 2]



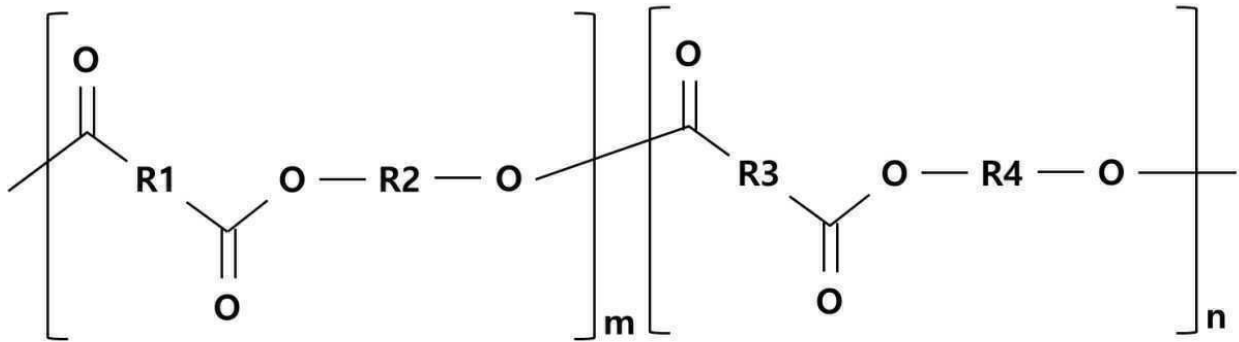
[0065]

[0066] 여기서, 상기 R3 및 상기 R4는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20개인 알킬렌기이고, 상기 n은 1 내지 20일 수 있다.

[0067] 상기 R3 및 상기 R4는 부틸렌기일 수 있다.

[0068] 상기 생분해성 폴리에스테르 수지는 상기 제 1 블록 및 상기 제 2 블록이 서로 교대로 결합된 구조를 가질 수 있다. 상기 생분해성 폴리에스테르 수지는 하기의 화학식 3으로 표시될 수 있다.

[0069] [화학식 3]



[0070]

[0071] 여기서, 상기 R1은 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20개인 아릴렌기이고, 상기 R2는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20개인 알킬렌기이고, 상기 m은 1 내지 20일 수 있다. 또한, 상기 R3 및 상기 R4는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20개인 알킬렌기이고, 상기 n은 1 내지 20일 수 있다.

[0072] 상기 디올 잔기는 1,4-부탄디올 또는 이의 유도체의 잔기를 포함하고, 상기 방향족 디카르복실산 잔기는 테레프탈산 또는 이의 유도체의 잔기를 포함하며, 상기 지방족 디카르복실산 잔기는 아디프산 또는 이의 유도체의 잔기를 포함할 수 있다.

[0073] 예컨대, 상기 생분해성 폴리에스테르 수지는 1,4-부탄디올 또는 이의 유도체의 잔기 및 테레프탈산, 또는 이의 유도체의 잔기를 포함하는 제 1 블록을 포함할 수 있다.

[0074] 또는, 상기 생분해성 폴리에스테르 수지는 1,4-부탄디올 또는 이의 유도체의 잔기 및 디메틸 테레프탈레이트, 또는 이의 유도체의 잔기를 포함하는 제 1 블록을 포함할 수 있다.

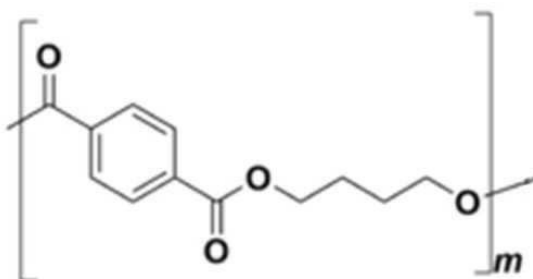
[0075] 상기 생분해성 폴리에스테르 수지는 1,4-부탄디올 또는 이의 유도체의 잔기 및 아디프산, 또는 이의 유도체의 잔기를 포함하는 제 2 블록을 포함할 수 있다.

[0076] 또는, 상기 생분해성 폴리에스테르 수지는 1,4-부탄디올 또는 이의 유도체의 잔기 및 숙신산, 또는 이의 유도체의 잔기를 포함하는 제 2 블록을 포함할 수 있다.

[0077] 본 발명의 구현예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지는 1,4-부탄디올 또는 이의 유도체의 잔기 및 테레프탈산, 또는 이의 유도체의 잔기를 포함하는 제 1 블록; 및 1,4-부탄디올 또는 이의 유도체의 잔기 및 아디프산 또는 이의 유도체의 잔기를 포함하는 제 2 블록;를 포함할 수 있다.

[0078] 상기 제 1 블록은 하기의 화학식 4로 표시되고, 상기 제 2 블록은 하기의 화학식 5로 표시될 수 있다.

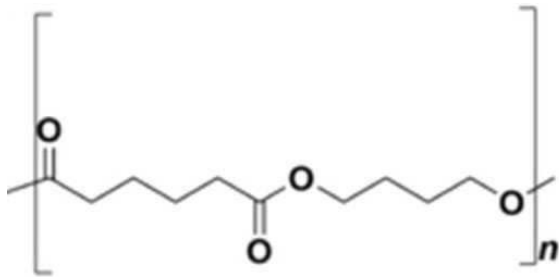
[0079] [화학식 4]



[0080]

[0081] 여기서, 상기 m은 1 내지 20일 수 있다.

[0082] [화학식 5]

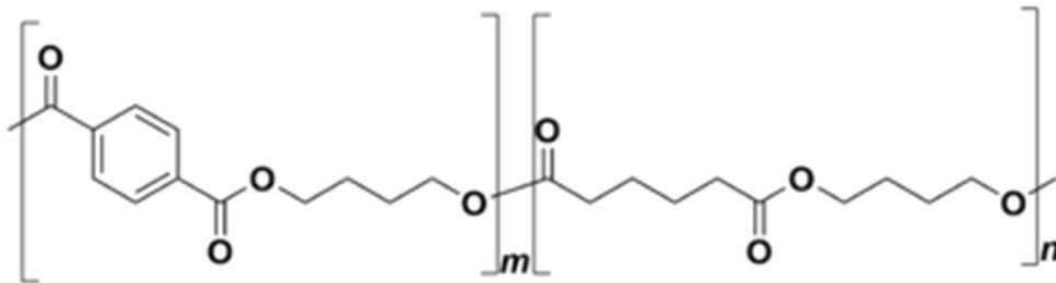


[0083]

[0084] 여기서, 상기 n은 1 내지 20일 수 있다.

[0085] 상기 생분해성 폴리에스테르 수지는 하기의 화학식 6으로 표시될 수 있다.

[0086] [화학식 6]



[0087]

[0088] 여기서, 상기 m은 1 내지 20이고, 상기 n은 1 내지 20일 수 있다.

[0089] 상기 제 1 블록 및 제 2 블록이 상기 구성을 만족하는 경우 생분해성 및 수분해성이 우수하면서도 물성이 향상된 생분해성 폴리에스테르 시트, 필름 또는 성형품을 제공하는 데 더욱 유리 할 수 있다.

[0090] 또한, 상기 생분해성 폴리에스테르 수지가 상기 범위로 상기 제 1 블록 및 상기 제 2 블록을 포함할 때, 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물은 적절한 기계적 물성 및 적절한 내 UV 특성을 가질 수 있다.

[0091] 상기 제 1 블록 및 상기 제 2 블록이 상기와 같은 특징을 가지기 때문에, 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물의 기계적 물성을 향상시킬 수 있다.

[0092] 상기 제 1 블록 및 상기 제 2 블록이 상기와 같은 특징을 가지기 때문에, 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물은 적절한 내 UV 특성을 가질 수 있다.

[0093] 상기 제 1 블록 및 상기 제 2 블록이 상기와 같은 특징을 가지기 때문에, 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물은 적절한 생분해 속도를 가질 수 있다.

[0094] 상기 제 1 블록 및 상기 제 2 블록이 상기와 같은 특징을 가지기 때문에, 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물은 적절한 가수 분해 속도를 가질 수 있다.

[0095] 상기 생분해성 폴리에스테르 수지는 분지제를 더 포함할 수 있다. 상기 분지제는 3가 이상의 알콜, 무수물 또는 3가 이상의 카르복실산으로 구성되는 그룹으로부터 적어도 하나 이상을 포함할 수 있다. 상기 분지제는 상기 디올, 상기 방향족 디카르복실산 및 상기 지방족 디카르복실산과 반응할 수 있다. 이에 따라서, 상기 분지제는 상기 생분해성 폴리에스테르 수지에 분자 구조의 일부로 포함될 수 있다.

[0096] 상기 3가 이상의 알콜은 글리세롤, 펜타에리스리톨 또는 트리메틸올프로판으로 구성되는 그룹으로부터 적어도 하나 이상 선택될 수 있다.

[0097] 상기 3가 이상의 카르복실산은 메탄트리카르복실산(methane tricarboxylic acid), 에탄트리카르복실산(ethanetricarboxylic acid), 시트르산(citric acid), 벤젠-1,3,5-트리카르복실산(benzene-1,3,5-tricarboxylic acid) 5-술포-1,2,4-벤젠트리카르복실산(5-sulfo-1,2,4-benzenetricarboxylic acid), 에탄-

1,1,2,2-테트라카르복실산(ethane-1,1,2,2-tetracarboxylic acid), 프로판-1,1,2,3-테트라카르복실산(propane-1,1,2,3-tetracarboxylic acid), 부탄-1,2,3,4-테트라카르복실산(butane-1,2,3,4-tetracarboxylic acid), 시클로펜탄-1,2,3,4-테트라카르복실산(cyclopentane-1,2,3,4-tetracarboxylic acid) 또는 벤젠-1,2,4,5-테트라카르복실산(benzene-1,2,4,5-tetracarboxylic acid)으로 구성되는 그룹으로부터 적어도 하나 이상 선택될 수 있다.

[0098] 상기 무수물은 무수트리멜리트산, 숙신산 무수물, 메틸숙신산 무수물, 에틸숙신산 무수물, 2,3-부탄디카르복실산 무수물, 2,4-펜탄디카르복실산 무수물, 3,5-헵탄디카르복실산 무수물, 1,2,3,4-부탄테트라카르복실산 2무수물, 말레산 무수물, 도데실숙신산 무수물 또는 무수 피로멜리트산으로 구성되는 그룹으로부터 적어도 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0099] 상기 분지체는 상기 생분해성 폴리에스테르 수지 전체를 기준으로 약 0.1wt% 내지 약 5wt%의 함량으로 상기 생분해성 폴리에스테르 수지에 포함될 수 있다. 상기 분지체는 상기 생분해성 폴리에스테르 수지 전체를 기준으로 약 0.1wt% 내지 약 3wt%의 함량으로 상기 생분해성 폴리에스테르 수지에 포함될 수 있다. 상기 분지체는 상기 생분해성 폴리에스테르 수지 전체를 기준으로 약 0.1wt% 내지 약 1wt%의 함량으로 상기 생분해성 폴리에스테르 수지에 포함될 수 있다.

[0100] 상기 생분해성 폴리에스테르 수지는 상기 분지체를 상기의 범위로 포함하기 때문에, 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물은 적절한 기계적 특성 및 적절한 생분해성을 가질 수 있다.

[0101] 상기 생분해성 폴리에스테르 수지는 폴리카보네이트 디올을 더 포함할 수 있다. 상기 폴리카보네이트 디올은 상기 생분해성 폴리에스테르 수지에 분자 구조로 결합되어 포함될 수 있다.

[0102] 상기 폴리카보네이트 디올은 카보네이트 및 다가 알콜의 탈수축합 반응에 의해서 제조될 수 있다. 상기 카보네이트는 디메틸카보네이트, 디에틸카보네이트, 디부틸카보네이트, 디페닐카보네이트 또는 에틸렌카보네이트으로 구성되는 그룹으로부터 적어도 하나 이상 선택될 수 있다. 상기 다가 알콜은 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 네오펜틸글리콜, 1,6-헥산디올 또는 1,2프로판디올으로 구성되는 그룹으로부터 적어도 하나 이상 선택될 수 있다.

[0103] 상기 폴리카보네이트 디올의 중량 평균 분자량은 약 500 내지 약 5000일 수 있다. 상기 폴리카보네이트 디올의 중량 평균 분자량은 약 700 내지 약 4000일 수 있다. 상기 폴리카보네이트 디올의 중량 평균 분자량은 약 800 내지 약 3500일 수 있다.

[0104] 또한, 상기 폴리카보네이트 디올의 점도는 약 300cps 내지 약 20000cps일 수 있다. 상기 폴리카보네이트 디올의 점도는 약 400cps 내지 약 15000cps일 수 있다. 상기 폴리카보네이트 디올의 점도는 약 500cps 내지 약 14000cps일 수 있다. 상기 폴리카보네이트 디올의 점도는 상온에서 ASTM/ISO 2555에 의해서 측정될 수 있다.

[0105] 상기 폴리카보네이트 디올의 OH값은 약 20 mgKOH/g 내지 약 350 mgKOH/g일 수 있다. 상기 폴리카보네이트 디올의 OH값은 약 30 mgKOH/g 내지 약 300 mgKOH/g일 수 있다.

[0106] 상기 폴리카보네이트 디올은 상기 생분해성 폴리에스테르 수지 100중량부를 기준으로, 약 0.1 중량부 내지 약 5 중량부의 함량으로 상기 생분해성 폴리에스테르 수지에 포함될 수 있다. 상기 폴리카보네이트 디올은 상기 생분해성 폴리에스테르 수지 100중량부를 기준으로, 약 0.5 중량부 내지 약 3중량부의 함량으로 상기 생분해성 폴리에스테르 수지에 포함될 수 있다. 상기 폴리카보네이트 디올은 상기 생분해성 폴리에스테르 수지 100중량부를 기준으로, 약 1 중량부 내지 약 3중량부의 함량으로 상기 생분해성 폴리에스테르 수지에 포함될 수 있다.

[0107] 상기 폴리카보네이트 디올은 상기와 같은 특징을 가지기 때문에, 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물은 적절한 습윤 정도, 적절한 기계적 물성, 적절한 내용제성, 적절한 가수분해도 및 적절한 생분해도를 가질 수 있다.

[0108] 상기 생분해성 폴리에스테르 수지는 폴리에테르 폴리올을 더 포함할 수 있다. 상기 폴리에테르 폴리올은 상기 생분해성 폴리에스테르 수지에 분자 구조로 결합되어 포함될 수 있다.

[0109] 상기 폴리에테르 폴리올은 에테르 폴리올은 활성화수소(-OH 또는 NH₂)를 2개이상 가진 개시제에 산화프로필렌(PO) 또는 산화에틸렌(EO)을 부가 반응시켜 제조될 수 있다. 상기 폴리에테르 폴리올의 예로서는 폴리프로필렌 글리콜(polypropylene glycol), 폴리에틸렌글리콜(polyethylene glycol) 또는 폴리테트라메틸렌에테르글리콜(polytetramethylene glycol) 등을 들 수 있다.

[0110] 상기 폴리에테르 폴리올의 중량 평균 분자량은 약 500 내지 약 5000일 수 있다. 상기 폴리에테르 폴리올의 중량 평균 분자량은 약 700 내지 약 4000일 수 있다. 상기 폴리에테르 폴리올의 중량 평균 분자량은 약 800 내지 약

3500일 수 있다.

[0111] 또한, 상기 폴리에테르 폴리올의 점도는 약 300cps 내지 약 20000cps일 수 있다. 상기 폴리에테르 폴리올의 점도는 약 400cps 내지 약 15000cps일 수 있다. 상기 폴리에테르 폴리올의 점도는 약 500cps 내지 약 14000cps일 수 있다. 상기 폴리에테르 폴리올의 점도는 상온에서 ASTM/ISO 2555에 의해서 측정될 수 있다.

[0112] 상기 폴리에테르 폴리올은 상기 생분해성 폴리에스테르 수지 100중량부를 기준으로, 약 0.1 중량부 내지 약 5중량부의 함량으로 상기 생분해성 폴리에스테르 수지에 포함될 수 있다. 상기 폴리에테르 폴리올은 상기 생분해성 폴리에스테르 수지 100중량부를 기준으로, 약 0.5 중량부 내지 약 3중량부의 함량으로 상기 생분해성 폴리에스테르 수지에 포함될 수 있다. 상기 폴리에테르 폴리올은 상기 생분해성 폴리에스테르 수지 100중량부를 기준으로, 약 1 중량부 내지 약 3중량부의 함량으로 상기 생분해성 폴리에스테르 수지에 포함될 수 있다.

[0113] 상기 폴리에테르 폴리올은 상기와 같은 특징을 가지기 때문에, 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물은 적절한 습윤 정도, 적절한 기계적 물성, 적절한 내용제성, 적절한 가수분해도 및 적절한 생분해도를 가질 수 있다.

[0114] 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물은 상기 생분해성 수지를 전체 조성물 중량 기준으로 약 30wt% 이상의 함량으로 포함할 수 있다. 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물은 상기 생분해성 수지를 전체 조성물 중량 기준으로 약 50wt% 이상의 함량으로 포함할 수 있다. 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물은 상기 생분해성 수지를 전체 조성물 중량 기준으로 약 70wt% 이상의 함량으로 포함할 수 있다. 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물은 상기 생분해성 수지를 전체 조성물 중량 기준으로 약 80wt% 이상의 함량으로 포함할 수 있다. 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물은 상기 생분해성 수지를 전체 조성물 중량 기준으로 약 90wt% 이상의 함량으로 포함할 수 있다. 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물은 상기 생분해성 수지를 전체 조성물 중량 기준으로 약 95wt% 이상의 함량으로 포함할 수 있다. 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물은 상기 생분해성 수지를 전체 조성물 중량 기준으로 약 99wt% 이상의 함량으로 포함할 수 있다. 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물에 상기 생분해성 수지의 함량의 최대는 전체 조성물 중량 기준으로 약 100wt%일 수 있다.

[0115] 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물은 보강재를 더 포함할 수 있다. 상기 보강재는 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물 및 이에 의해서 제조되는 필름 또는 성형품의 기계적 물성을 향상시킬 수 있다. 또한, 상기 보강재는 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물의 자외선에 의한 변형 특성을 조절할 수 있다. 또한, 상기 보강재는 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물의 가수분해 특성을 조절할 수 있다. 또한, 상기 보강재는 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지의 생분해성을 조절할 수 있다.

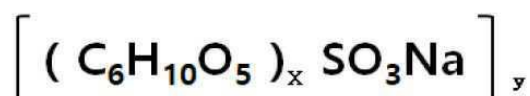
[0116] 상기 보강재는 바이오 매스로부터 유래되는 섬유일 수 있다. 상기 보강재는 유기물질로 이루어진 섬유일 수 있다. 상기 보강재는 나노 셀룰로오스 일 수 있다.

[0117] 상기 나노 셀룰로오스는 나노 결정 셀룰로오스, 셀룰로오스 나노파이버, 마이크로피브릴화 셀룰로오스, 하이드록시메틸 셀룰로오스, 하이드록시메틸 셀룰로오스, 하이드록시프로필 셀룰로오스, 하이드록시프로필메틸 셀룰로오스, 셀룰로오스 아세테이트, 메틸 셀룰로오스, 에틸 셀룰로오스, 프로필 셀룰로오스, 부틸 셀룰로오스, 펜틸 셀룰로오스, 헥실 셀룰로오스 또는 사이클로헥실 셀룰로오스로 이루어 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.

[0118] 상기 나노 셀룰로오스는 이온 결합된 금속을 포함할 수 있다. 상기 나노결정 셀룰로오스는 나트륨 원소를 포함할 수 있다. 또한, 상기 나노결정 셀룰로오스는 황산 염(sulphate)을 포함할 수 있다. 상기 나노 결정 셀룰로오스는 카르복실산 염을 포함할 수 있다. 상기 나노결정 셀룰로오스는 셀룰로오스 황산 수소 나트륨(Cellulose hydrogen sulphate sodium salt)일 수 있다.

[0119] 상기 나노 셀룰로오스는 하기의 화학식 7로 표시될 수 있다.

[0120] [화학식 7]



[0121]

[0122] 여기서, 상기 x는 1 내지 35이고, 상기 y는 1 내지 10일 수 있다. 상기 x는 15 내지 35이고, 상기 y는 1 내지 10일 수 있다.

- [0123] 상기 나노 셀룰로오스는 약 $200\text{m}^2/\text{g}$ 내지 약 $600\text{m}^2/\text{g}$ 의 비표면적을 가질 수 있다. 상기 나노 셀룰로오스는 약 $250\text{m}^2/\text{g}$ 내지 약 $500\text{m}^2/\text{g}$ 의 비표면적을 가질 수 있다.
- [0124] 상기 나노 셀룰로오스의 중량 평균 분자량은 약 10000g/mol 내지 약 40000g/mol 일 수 있다. 상기 나노결정 셀룰로오스의 중량 평균 분자량은 약 11000g/mol 내지 약 35000g/mol 일 수 있다.
- [0125] 상기 나노결정 셀룰로오스의 함수율은 약 2wt% 내지 약 8wt%일 수 있다. 상기 나노결정 셀룰로오스의 함수율은 약 4wt% 내지 약 6wt%일 수 있다.
- [0126] 상기 나노 셀룰로오스의 평균 직경은 약 0.5nm 내지 약 10nm일 수 있다. 상기 나노 셀룰로오스의 평균 직경은 약 1nm 내지 약 8nm일 수 있다. 상기 나노 셀룰로오스의 평균 직경은 약 1.5nm 내지 약 7nm일 수 있다.
- [0127] 상기 나노 셀룰로오스의 평균 길이는 약 20nm 내지 약 300nm일 수 있다. 상기 나노 셀룰로오스의 평균 길이는 약 30nm 내지 약 180nm일 수 있다. 상기 나노 셀룰로오스의 평균 길이는 약 35nm 내지 약 150nm일 수 있다.
- [0128] 상기 나노 셀룰로오스의 직경 및 길이가 상기 범위를 만족함으로써, 생분해성 폴리에스테르 수지, 또는 이를 이용하여 얻은 생분해성 폴리에스테르 시트, 필름 및 성형품의 생분해성 및 물성을 더욱 향상시킬 수 있다.
- [0129] 상기 나노 셀룰로오스의 직경 및 길이는 물에 분산된 상태에서, 원자력간 현미경(atomic force microscopy)에 의해서 측정될 수 있다.
- [0130] 상기 나노 셀룰로오스의 황 함량은 상기 나노결정 셀룰로오스 전체를 기준으로 약 0.1wt% 내지 약 1.2wt%일 수 있다. 상기 나노결정 셀룰로오스의 황 함량은 상기 나노 셀룰로오스 전체를 기준으로 약 0.2wt% 내지 약 1.1wt%일 수 있다.
- [0131] 상기 나노 셀룰로오스의 pH는 5 내지 8일 수 있다. 상기 나노 셀룰로오스의 pH는 6 내지 8일 수 있다.
- [0132] 상기 나노 셀룰로오스의 제타 전위는 약 -25 mV 내지 약 -50 mV일 수 있다. 상기 나노 셀룰로오스의 제타 전위는 약 -30 mV 내지 약 -45 mV일 수 있다.
- [0133] 상기 나노 셀룰로오스는 상기 생분해성 폴리에스테르 수지 100 중량부를 기준으로 약 0.01 중량부 내지 약 2 중량부의 함량으로 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물에 포함될 수 있다. 상기 나노 셀룰로오스는 상기 생분해성 폴리에스테르 수지 100 중량부를 기준으로 약 0.03 중량부 내지 약 1.5 중량부의 함량으로 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물에 포함될 수 있다. 상기 나노 셀룰로오스는 상기 생분해성 폴리에스테르 수지 100 중량부를 기준으로 약 0.04 중량부 내지 약 1.2 중량부의 함량으로 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물에 포함될 수 있다. 상기 나노 셀룰로오스는 상기 생분해성 폴리에스테르 수지 100 중량부를 기준으로 약 0.05 중량부 내지 약 1 중량부의 함량으로 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물에 포함될 수 있다.
- [0134] 상기 나노 셀룰로오스는 상기와 같은 특징을 가지기 때문에, 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물에 균일하게 분산될 수 있다.
- [0135] 상기 나노 셀룰로오스는 상기와 같은 특징을 가지기 때문에, 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물의 기계적 물성을 향상시킬 수 있다.
- [0136] 또한, 상기 나노 셀룰로오스는 결정 핵제 기능을 수행하여, 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물의 결정화 속도를 향상시킬 수 있다. 이에 따라서, 상기 나노 셀룰로오스는 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물의 결정화 온도를 증가시킬 수 있다.
- [0137] 상기 나노 셀룰로오스는 상기와 같은 특징을 가지기 때문에, 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물은 적절한 내 UV 특성을 가질 수 있다.
- [0138] 상기 나노 셀룰로오스는 상기와 같은 특징을 가지기 때문에, 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물은 적절한 생분해 속도를 가질 수 있다.
- [0139] 상기 나노 셀룰로오스는 상기와 같은 특징을 가지기 때문에, 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물은 적절한 가수 분해 속도를 가질 수 있다.
- [0140] 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물은 금속염을 포함할 수 있다.
- [0141] 상기 금속염은 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물 전체 중량을 기준으로 약 0.1ppm 내지 약

1000ppm의 함량으로 포함될 수 있다. 상기 금속염은 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물 전체 중량을 기준으로 약 1ppm 내지 약 500ppm의 함량으로 포함될 수 있다. 상기 금속염은 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물 전체 중량을 기준으로 약 1ppm 내지 약 100ppm의 함량으로 포함될 수 있다. 상기 금속염은 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물 전체 중량을 기준으로 약 1ppm 내지 약 50ppm의 함량으로 포함될 수 있다.

[0142] 상기 금속염은 질산염, 황산염, 염산염 또는 카르복실산염 등으로 구성되는 그룹으로부터 적어도 하나 이상 선택될 수 있다. 상기 금속염은 티타늄염, 실리콘염, 나트륨염, 칼슘염, 칼륨염, 마그네슘염, 구리염, 철염, 알루미늄염 또는 은염 등으로 구성되는 그룹으로부터 적어도 하나 이상 선택될 수 있다. 상기 금속염은 마그네슘 아세테이트, 칼슘 아세테이트, 칼륨 아세테이트, 질산 구리, 질산 은 또는 질산 나트륨 등으로 구성되는 그룹으로부터 적어도 하나 이상 선택될 수 있다.

[0143] 상기 금속염은 철(Fe), 마그네슘(Mg), 니켈(Ni) 코발트(Co), 구리(Cu), 팔라듐(Pd), 아연(Zn), 바나듐(V), 티타늄, (Ti), 인듐(In), 망간(Mn), 실리콘(Si) 및 주석(Sn)으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0144] 또한, 상기 금속염은 아세테이트(acetate), 나이트레이트(nitrate), 나이트라이드(nitride), 설파이드(sulfide), 설파이트(sulfate), 설파옥사이드(sulfoxide), 하이드록사이드(hydroxide), 하이드레이트(hydrate), 클로라이드(chloride), 클로리네이트(chlorinate) 및 브로마이드(bromide)로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.

[0145] 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물은 상기의 함량으로 상기 금속염을 포함하기 때문에, 가수 분해 속도 및 생분해 속도가 적절하게 조절될 수 있다.

[0146] 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물은 상기의 함량으로 상기 금속염을 포함하기 때문에, 가수 분해 속도 및 생분해 속도가 적절하게 조절될 수 있다.

[0147] 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물은 내가수분해제를 더 포함할 수 있다.

[0148] 상기 내가수분해제는 실란, 실라잔 또는 실록산 등과 같은 실리콘계 화합물로부터 적어도 하나 이상 선택될 수 있다.

[0149] 상기 내가수분해제는 알콕시 실란을 포함할 수 있다. 상기 내가수분해제는 트리메톡시 실란 및/또는 트리에톡시 실란을 포함할 수 있다. 상기 내가수분해제는 에폭시기를 포함하는 알콕시 실란을 포함할 수 있다. 상기 내가수분해제는 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란(2-(3,4-epoxycyclohexyl) ethyltrimethoxysilane), 3-글리시독시프로필 메틸디메톡시실란(3-Glycidoxypopyl methyl dimethoxysilane), 3-글리시독시프로필 트리메톡시실란(3-Glycidoxypopyl trimethoxysilane), 3-글리시독시프로필 메틸디에톡시실란(3-Glycidoxypopyl methyl diethoxysilane) 또는 3-글리시독시프로필 트리에톡시 실란(3-Glycidoxypopyl triethoxysilane)으로 구성되는 그룹으로부터 적어도 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0150] 상기 내가수분해제는 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물에 약 1ppm 내지 약 10000ppm의 함량으로 포함될 수 있다. 상기 내가수분해제는 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물에 약 1ppm 내지 약 1000ppm의 함량으로 포함될 수 있다. 상기 내가수분해제는 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물에 약 5ppm 내지 500ppm의 함량으로 포함될 수 있다. 상기 내가수분해제는 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물에 약 10ppm 내지 300ppm의 함량으로 포함될 수 있다.

[0151] 상기 내가수분해제는 상기 생분해성 폴리에스테르 수지에 결합될 수 있다. 상기 내가수분해제는 상기 생분해성 폴리에스테르 수지에 화학적으로 결합될 수 있다. 상기 내가수분해제는 상기 생분해성 폴리에스테르 수지에 포함된 고분자와 화학적으로 결합될 수 있다. 상기 내가수분해제는 상기 생분해성 폴리에스테르 수지에 포함된 고분자를 서로 커플링할 수 있다.

[0152] 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물은 상기와 같은 범위로 상기 내가수분해제를 포함하기 때문에, 적절한 내가수분해 특성을 가질 수 있다. 특히, 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지는 상기와 같은 범위로 상기 내가수분해제를 포함하기 때문에, 적절한 초기 가수분해 특성을 가지면서, 향상된 생분해성을 가질 수 있다.

[0153] 이에 따라서 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물은 실리콘 원소를 포함할 수 있다. 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물은 약 0.1ppm 내지 약 100ppm의 함량으로 실리콘 원소를 포함할 수 있다. 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물은 약 0.1ppm 내지 약 50ppm의 함량으로 실리콘 원소를 포함

할 수 있다. 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물은 약 0.1ppm 내지 약 20ppm의 함량으로 실리콘 원소를 포함할 수 있다.

- [0154] 또한, 상기 내가수분해제는 말단 카르복실기 또는 미반응 카르복실기와도 반응할 수 있다. 이에 따라서, 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물은 낮은 산가를 가질 수 있다.
- [0155] 또한, 상기 내가수분해제는 상기 생분해성 폴리에스테르 수지에 포함된 고분자를 커플링시켜서, 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물은 높은 분자량의 폴리머의 비율을 높일 수 있다. 이에 따라서, 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물의 기계적 특성이 향상될 수 있다.
- [0156] 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물은 사슬 연장제를 더 포함할 수 있다.
- [0157] 상기 사슬 연장제는 이소시아네이트를 포함할 수 있다.
- [0158] 상기 사슬 연장제는 1관능성 이소시아네이트 또는 다관능성 이소시아네이트로 구성되는 그룹으로부터 적어도 하나 이상 선택될 수 있다.
- [0159] 상기 사슬 연장제는 톨릴렌 2,4-다이소시아네이트, 톨릴렌 2,6-다이소시아네이트, 디페닐메탄 4,4'-다이소시아네이트 및 2,4'-다이소시아네이트, 나프탈렌 1,5-다이소시아네이트, 크실릴렌 다이소시아네이트, 헥사메틸렌 다이소시아네이트, 펜타메틸렌 다이소시아네이트, 이소포론 다이소시아네이트 및 메틸렌비스(4-이소시아나토시클로헥산)로 구성되는 그룹으로부터 적어도 하나 이상 선택될 수 있다.
- [0160] 상기 사슬 연장제는 트리이소시아네이트를 포함할 수 있다. 상기 사슬 연장제는 트리(4-이소시아나토페닐)메탄을 포함할 수 있다.
- [0161] 상기 사슬 연장제는 아크릴계 폴리머를 포함할 수 있다. 상기 아크릴계 폴리머는 아크릴기를 포함할 수 있다. 상기 아크릴기는 메인 체인에 사이드 체인으로 결합될 수 있다. 상기 아크릴계 폴리머는 에폭시기를 포함할 수 있다. 상기 에폭시기는 상기 메인 체인에 사이드 체인으로 결합될 수 있다.
- [0162] 상기 사슬 연장제는 스티렌계 공중합체를 포함할 수 있다. 상기 사슬 연장제는 스티렌계 글리시딜 아크릴레이트를 포함할 수 있다.
- [0163] 상기 사슬 연장제는 상기 생분해성 폴리에스테르 수지에 화학적으로 결합될 수 있다. 상기 사슬 연장제는 상기 생분해성 폴리에스테르 수지에 포함된 고분자와 화학적으로 결합될 수 있다. 상기 사슬 연장제는 상기 생분해성 폴리에스테르 수지에 포함된 고분자의 말단에 결합될 수 있다. 또한, 상기 사슬 연장제는 상기 생분해성 폴리에스테르 수지에 포함된 3개의 고분자의 말단에 결합될 수 있다.
- [0164] 상기 사슬 연장제는 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물에 전체 조성물 기준으로 약 0.1wt% 내지 약 10wt%의 함량으로 포함될 수 있다. 상기 사슬 연장제는 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물에 전체 조성물 기준으로 약 0.2wt% 내지 약 8wt%의 함량으로 포함될 수 있다. 상기 사슬 연장제는 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물에 전체 조성물 기준으로 약 0.3wt% 내지 약 7wt%의 함량으로 포함될 수 있다.
- [0165] 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물은 상기와 같은 범위로 상기 사슬 연장제를 포함할 때, 적절한 내가수분해성 및 적절한 생분해성을 가질 수 있다.
- [0166] 또한, 상기 사슬 연장제는 말단 카르복실기 또는 미반응 카르복실기와도 반응할 수 있다. 이에 따라서, 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물은 낮은 산가를 가질 수 있다.
- [0167] 또한, 상기 사슬 연장제는 상기 생분해성 폴리에스테르 수지에 포함된 고분자를 커플링시켜서, 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물은 높은 분자량의 폴리머의 비율을 높일 수 있다. 이에 따라서, 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물의 기계적 특성이 향상될 수 있다.
- [0168] 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물은 올리고머를 포함할 수 있다. 상기 올리고머의 분자량은 약 400 내지 약 1300일 수 있다.
- [0169] 상기 올리고머는 전체 수지 조성물 기준으로 약 3000ppm 내지 약 30000ppm으로 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물에 포함될 수 있다. 상기 올리고머는 전체 수지 조성물 기준으로 약 5000ppm 내지 약 20000ppm으로 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물에 포함될 수 있다. 상기 올리고머는 전체 수지 조성물 기준으로 약 5000ppm 내지 약 15000ppm으로 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물에 포함될

수 있다. 상기 올리고머는 전체 수지 조성물 기준으로 약 7000ppm 내지 약 15000ppm으로 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물에 포함될 수 있다.

[0170] 상기 올리고머는 상기 디올, 상기 방향족 디카르복실산 및 상기 지방족 디카르복실산 중 적어도 둘 이상의 반응 생성물일 수 있다. 상기 올리고머는 1,4-부탄디올, 테레프탈산 및 아디프산의 반응 생성물일 수 있다.

[0171] 상기 올리고머는 상기 지방족 디카르복실산의 몰비가 상기 방향족 디카르복실산의 몰비보다 더 높은 올리고머를 포함할 수 있다. 상기 올리고머 중에서, 상기 지방족 디카르복실산을 상대적으로 더 많이 포함하는 올리고머의 비율이 상기 방향족 디카르복실산을 상대적으로 더 많이 포함하는 올리고머의 비율보다 더 높을 수 있다.

[0172] 상기 올리고머는 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물의 가수분해도를 적절하게 조절할 수 있다. 상기 올리고머는 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물의 가수분해도를 적절하게 조절하는 가수분해 조절제일 수 있다.

[0173] 또한, 상기 올리고머는 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물의 생분해도를 적절하게 조절할 수 있다. 상기 올리고머는 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물의 생분해도를 적절하게 조절하는 생분해 조절제일 수 있다.

[0174] 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물은 열 안정제를 포함할 수 있다. 상기 열 안정제는 인계 열 안정제일 수 있다.

[0175] 상기 열 안정제는 테트라에틸렌펜타아민 등의 아민계 고온 열안정제, 트리에틸포스포노아세테이트, 인산(phosphoric acid), 아인산(phosphorous acid), 폴리인산(polyphosphoric acid), 트리메틸포스페이트(trimethyl phosphate: TMP), 트리에틸포스페이트(triethyl phosphate), 트리메틸포스핀(trimethyl phosphine) 또는 트리페닐포스핀(triphenyl phosphine) 등으로 이루어진 군으로부터 적어도 하나 이상 선택될 수 있다.

[0176] 또한, 상기 열 안정제는 산화 방지 기능을 가지는 산화 방지제일 수 있다.

[0177] 상기 열 안정제의 함량은 상기 생분해성 폴리에스테르 수지의 총 중량을 기준으로 약 3000ppm 이하일 수 있다. 상기 열 안정제의 함량은 상기 생분해성 폴리에스테르 수지의 총 중량을 기준으로 예를 들어, 10ppm 내지 3,000ppm, 20ppm 내지 2,000ppm, 20ppm 내지 1,500ppm 또는 20ppm 내지 1,000ppm일 수 있다. 상기 열 안정제의 함량이 상기 범위를 만족함으로써, 반응 과정 중 고온에 의한 폴리머의 열화를 제어할 수 있어 폴리머의 말단기를 줄이고, 컬러(color)를 개선시킬 수 있다. 또한, 상기 열 안정제는 티타늄계 촉매 등의 활성화를 억제하여, 반응 속도를 조절할 수 있다.

[0178] 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물은 신유 향상제를 포함할 수 있다. 상기 신유 향상제의 예로서는 파라핀 오일, 나프텐 오일 또는 아로마틱 오일 등과 같은 오일 또는 디부틸아디페이트, 디에틸헥사디페이트, 디옥틸아디페이트 또는 디이소프로필아디페이트 등과 같은 아디페이트를 들 수 있다.

[0179] 상기 신유 향상제는 상기 생분해성 폴리에스테르 수지 100중량부를 기준으로, 약 0.001중량부 내지 약 1중량부의 함량으로 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물에 포함될 수 있다. 상기 신유 향상제는 상기 생분해성 폴리에스테르 수지 100중량부를 기준으로, 약 0.01중량부 내지 약 1중량부의 함량으로 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물에 포함될 수 있다.

[0180] 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물은 무기 필러를 포함할 수 있다. 상기 무기 필러는 황산칼슘, 황산바륨, 탈크, 활석분, 벤토나이트, 고령토, 백악가루, 탄산칼슘, 흑연, 석고, 전기전도성 카본블랙, 염화칼슘, 산화철, 산화알루미늄, 산화 칼륨, 백운석, 이산화규소, 규회석, 이산화티탄, 규산염, 운모, 유리섬유 또는 광물성 섬유 등으로 구성되는 그룹으로부터 적어도 하나 이상 선택될 수 있다.

[0181] 상기 무기 필러에 대하여 레이저 레이저 회절법에 의해 얻은 입경 분포에서 부피 기준으로 누적 50%의 입경(D_{50})은 약 100 μm 이하, 약 85 μm 이하, 약 70 μm 이하, 약 50 μm 이하, 약 25 μm 이하, 약 10 μm 이하, 약 5 μm 이하, 약 3 μm 이하 또는 약 1 μm 이하일 수 있다.

[0182] 또한, 상기 무기 필러의 비표면적은 약 100 m^2/g 이상일 수 있다. 예를 들어, 상기 무기 필러의 비표면적은 약 100 m^2/g 이상, 약 105 m^2/g 이상 또는 약 110 m^2/g 이상일 수 있다.

[0183] 상기 무기 필러는 상기 생분해성 폴리에스테르 수지 100 중량부를 기준으로, 약 3중량부 내지 약 50 중량부의 함량으로, 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물에 포함될 수 있다. 상기 무기 필러는 상기 생분해

성 폴리에스테르 수지 100 중량부를 기준으로, 약 5 중량부 내지 약 30 중량부의 함량으로, 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물에 포함될 수 있다.

- [0184] 상기 무기 필러는 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물 전체 중량을 기준으로 약 3,000 ppm 이하의 함량으로 포함될 수 있다. 예를 들어, 상기 무기 필러의 함량은 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물 전체 중량을 기준으로 약 3,000 ppm 이하, 약 1,500 ppm 이하, 약 1,200 ppm 이하, 약 800 ppm 이하 또는 약 600 ppm 이하일 수 있고, 약 50 ppm 이상, 약 100 ppm 이상, 약 130 ppm 이상, 약 150 ppm 이상 또는 약 180 ppm 이상일 수 있다.
- [0185] 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물은 상기의 함량으로 상기 무기 필러를 포함하기 때문에, 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물의 기계적 물성, 적절한 내 UV 특성, 적절한 생분해 속도 및 적절한 가수 분해 속도를 가질 수 있다.
- [0186] 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물은 이종의 생분해성 수지를 더 포함할 수 있다. 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물은 2종류 이상의 수지들, 필러 및 첨가제를 포함하는 복합 수지 조성물일 수 있다.
- [0187] 상기 이종의 생분해성 수지는 폴리부틸렌 아젤레이트 테레프탈레이트 (PBAzT), 폴리부틸렌 세바케이트 테레프탈레이트 (PBSeT) 및 폴리부틸렌 숙시네이트 테레프탈레이트 (PBST), 폴리히드록시알카노에이트(PHA) 또는 폴리락트산(PLA)으로 구성되는 그룹으로부터 적어도 하나 이상 선택될 수 있다.
- [0188] 상기 이종의 생분해성 수지는 상기 생분해성 폴리에스테르 수지 100 중량부를 기준으로, 약 10 중량부 내지 약 100 중량부의 함량으로 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물에 포함될 수 있다. 상기 이종의 생분해성 수지는 상기 생분해성 폴리에스테르 수지 100 중량부를 기준으로, 약 10 중량부 내지 약 60 중량부의 함량으로 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물에 포함될 수 있다. 상기 이종의 생분해성 수지는 상기 생분해성 폴리에스테르 수지 100 중량부를 기준으로, 약 20 중량부 내지 약 50 중량부의 함량으로 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물에 포함될 수 있다.
- [0189] 상기 이종의 생분해성 수지는 상기 생분해성 폴리에스테르 수지의 물성을 기계적, 광학적 및 화학적 물성을 보완할 수 있다. 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물은 상기의 함량으로 상기 이종의 생분해성 수지를 포함하기 때문에, 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물의 기계적 물성, 적절한 내 UV 특성, 적절한 생분해 속도 및 적절한 가수 분해 속도를 가질 수 있다.
- [0190] 또한, 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물의 카르복실기 말단기의 개수는 약 50 eq/ton 이하일 수 있다. 예를 들어, 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지의 카르복실기 말단기의 개수는 약 50 eq/ton 이하, 약 48 eq/ton 이하, 약 45 eq/ton 이하 또는 약 42 eq/ton 이하일 수 있다. 상기 카르복실기 말단기의 개수가 상기 범위로 조절되어, 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물이 압출되어, 성형품을 형성할 때, 열화를 방지하고, 향상된 기계적 물성을 구현할 수 있다.
- [0191] 또한, 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물의 고유점도(IV)는 약 0.9 dl/g 이상일 수 있다. 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물의 고유 점도는 약 0.95 dl/g 이상, 약 1.0 dl/g 이상, 약 1.1 dl/g 이상, 약 1.2 dl/g 이상 또는 약 1.3 dl/g 이상일 수 있다. 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물의 고유 점도는 약 0.95 dl/g 내지 약 1.7 dl/g일 수 있다. 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물의 고유 점도는 약 1.3 dl/g 내지 약 1.7 dl/g일 수 있다. 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물의 고유 점도는 약 1.4 dl/g 내지 약 1.7 dl/g일 수 있다.
- [0192] 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물이 제조되는 과정은 다음과 같다.
- [0193] 도 1을 참조하면, 상기 생분해성 폴리에스테르 수지의 제조장치는 슬러리 교반기(100), 에스테르화 반응부(200), 축중합 반응부(300), 후 처리부(400), 제 1 회수부(510) 및 제 2 회수부(520)를 포함한다.
- [0194] 상기 생분해성 폴리에스테르 수지의 제조방법은 상기 디올 및 상기 방향족 디카르복실산을 포함하는 슬러리를 제조하는 단계를 포함한다.
- [0195] 상기 슬러리를 제조하는 단계는 상기 디올 및 상기 방향족 디카르복실산을 혼합하고 처리하는 단계를 포함한다. 즉, 상기 슬러리를 제조하는 단계는 에스테르화 반응 전의 전처리 단계이고, 상기 디올 및 상기 방향족 디카르복실산을 혼합하고, 이들을 슬러리화하는 단계일 수 있다. 이때, 상기 디올은 바이오매스(biomass) 기반 디올 성분을 포함할 수 있다. 상기 디올 및 상기 방향족 디카르복실산의 슬러리의 온도는 상기 디올의 융점보다 약 5℃

내지 약 15℃만큼 더 높을 수 있다. 예를 들어, 상기 디올이 1,4-부탄디올인 경우, 상기 슬러리의 온도는 약 35℃ 내지 약 45℃일 수 있다.

- [0196] 상기 디올 및 상기 방향족 디카르복실산은 상기 슬러리 교반기(100)에 투입되고, 교반되어, 상기 슬러리가 제조될 수 있다.
- [0197] 상기 디올 및 방향족 디카르복실산을 혼합하고 전처리하여 슬러리화함으로써 디올 및 방향족 디카르복실산을 균일하게 반응할 수 있을 뿐만 아니라 에스테르화 반응의 속도를 빠르게 진행하는 데에 효과적이므로 반응 효율성을 높일 수 있다.
- [0198] 특히, 테레프탈산과 같이 방향족 디카르복실산이 완전한 결정성을 갖고, 분말(powder) 형태인 경우, 상기 디올에 대한 용해도가 매우 낮아 균질 반응이 일어나기 어려움이 있을 수 있다. 따라서, 상기 슬러리화하는 전처리 과정은 본 발명의 구현예에 따른 우수한 물성을 갖는 생분해성 폴리에스테르 수지, 시트, 필름 및 성형품을 제공하고, 반응 효율을 증진시키는데 매우 중요한 역할을 할 수 있다.
- [0199] 상기 방향족 디카르복실산이 테레프탈산인 경우, 상기 테레프탈산은 완전한 결정성을 가지고 있고 용융점 없이 상압에서 300℃ 부근에서 승화하는 백색 결정으로, 상기 디올에 대한 용해도가 매우 낮아 균질 반응이 일어나기 어려우므로, 에스테르화 반응 이전에 전처리 과정을 수행하는 경우 테레프탈산의 고체 매트릭스 내에서 디올과 반응하기 위한 표면적을 증가시켜 균일한 반응을 유도할 수 있다.
- [0200] 또한, 상기 방향족 디카르복실산이 디메틸 테레프탈레이트인 경우, 상기 전처리 과정에 의해 상기 디메틸 테레프탈레이트를 약 142℃ 내지 170℃에서 용융 상태로 만들어서 상기 디올과 반응시킬 수 있으므로, 에스테르화 반응 속도를 더욱 빠르고 효율적으로 진행시킬 수 있다.
- [0201] 한편, 상기 슬러리를 제조하는 전처리 단계에 있어서, 상기 방향족 디카르복실산의 입자 크기, 입도 분포, 전처리 반응 조건 등에 따라 상기 생분해성 폴리에스테르 수지의 구조 및 물성이 달라질 수 있다.
- [0202] 예컨대, 상기 방향족 디카르복실산은 테레프탈산을 포함하고, 상기 테레프탈산은 입자 크기 분포(PSD)에서 입도 분석기 Microtrac S3500에 의해 측정된 평균 입경(D50)이 10 μ m 내지 400 μ m이고, 상기 평균 입경(D50)에 대한 표준편차(Standard Deviation)가 100 이하일 수 있다. 상기 표준편차는 분산의 제곱근을 의미한다. 상기 테레프탈산의 평균 입경(D50)은 예컨대 20 μ m 내지 200 μ m, 예컨대 30 μ m 내지 180 μ m, 또는 예컨대 100 μ m 내지 160 μ m일 수 있다. 상기 테레프탈산의 평균 입경(D50)이 상기 범위를 만족하는 경우, 디올에 대한 용해도 향상 및 반응속도 측면에서 더욱 유리할 수 있다.
- [0203] 상기 전처리 공정에서는, 상기 디올 및 상기 방향족 디카르복실산을 혼합하여 슬러리 교반기(100)(탱크)에 투입할 수 있다.
- [0204] 상기 슬러리 교반기(100)는 예컨대 최하부가 앵커(anchor) 타입이고 교반기(agitator)까지의 높이가 20mm 이상이며, 2개 이상의 회전 날개가 구비된 것이 효율적인 교반 효과를 달성하는 데에 더욱 유리할 수 있다.
- [0205] 예컨대, 상기 슬러리 교반기(100)는 상기 교반기까지의 높이가 20mm 이상, 즉 반응기와 상기 교반기의 최하부 사이가 거의 붙어있을 수 있으며, 이 경우 침전없이 슬러리를 얻을 수 있다. 만일, 상기 교반기의 모양, 형태 및 회전 날개가 상기 조건들을 만족하지 않는 경우, 디올 및 방향족 디카르복실산이 초기 혼합될 때 상기 방향족 디카르복실산이 바닥으로 침강될 수 있고, 이 경우 상분리가 일어날 수 있다.
- [0206] 상기 슬러리를 제조하는 전처리 공정은 상기 디올 및 상기 방향족 디카르복실산을 혼합하여 약 30℃ 내지 약 100℃에서 약 50rpm 내지 약 200rpm으로 10분 이상, 예컨대 10분 내지 200분 동안 교반하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0207] 상기 디올은 앞서 설명한 바와 같은 특징을 가질 수 있다.
- [0208] 상기 디올은 한번에 투입하거나, 분할하여 투입할 수 있다. 예컨대, 상기 디올은 방향족 디카르복실산과 혼합 시 및 지방족 디카르복실산과 혼합 시에 나누어 투입할 수 있다.
- [0209] 상기 방향족 디카르복실산은 앞서 설명한 바와 같은 특징을 가질 수 있다.
- [0210] 상기 슬러리를 제조하는 전처리 단계에서, 상기 디올 및 상기 방향족 디카르복실산의 몰비는 약 0.8:1 내지 약 2:1일 수 있다. 상기 슬러리를 제조하는 전처리 단계에서, 상기 디올 및 상기 방향족 디카르복실산의 몰비는 약 1.1:1 내지 약 1.5:1일 수 있다. 상기 슬러리를 제조하는 전처리 단계에서, 상기 디올 및 상기 방향족 디카르복

실산의 몰비는 약 1.2:1 내지 약 1.5:1일 수 있다.

- [0211] 상기 디올이 상기 방향족 디카르복실산보다 더 많은 양으로 투입되면, 상기 방향족 디카르복실산이 용이하게 분산될 수 있다.
- [0212] 또한, 상기 슬러리에는 첨가제가 투입될 수 있다. 상기 슬러리에 상기 나노 셀룰로오스 및/또는 상기 금속염이 분산액 또는 용액 형태로 첨가될 수 있다.
- [0213] 상기 생분해성 폴리에스테르 수지의 제조방법은 디올 및 방향족 디카르복실산을 혼합하고 전처리하여 얻은 슬러리를 이용하여 에스테르화 반응시켜 예비 중합체를 얻고, 상기 예비 중합체를 축중합 반응시킴으로써, 본 발명의 구현예에 따라 목적하는 생분해성 폴리에스테르 수지의 구조 및 물성을 효율적으로 달성할 수 있다.
- [0214] 상기 생분해성 폴리에스테르 수지의 제조방법은 상기 슬러리 및 상기 지방족 디카르복실산을 에스테르화 반응시켜서, 예비 중합체를 제조하는 단계를 포함한다. 상기 슬러리 및 상기 지방족 디카르복실산은 상기 에스테르 반응부에서 반응될 수 있다.
- [0215] 상기 에스테르화 반응에서, 상기 슬러리를 이용함으로써 반응 시간이 단축될 수 있다. 예컨대, 상기 전처리 단계에서 얻은 슬러리는 상기 에스테르 반응의 반응시간을 1.5배 이상 단축시킬 수 있다.
- [0216] 상기 에스테르화 반응은 적어도 2회 이상 진행될 수 있다. 상기 에스테르화 반응에 의해서 축중합 공정에 투입되는 예비 중합체가 형성될 수 있다.
- [0217] 일 실시예에서, 상기 에스테르화 반응은 상기 슬러리에 지방족 디카르복실산, 또는 디올 및 지방족 디카르복실산을 투입된 후, 한번에 진행될 수 있다. 즉, 상기 슬러리가 상기 에스테르화 반응기에 투입되고, 상기 지방족 디카르복실산 단독 또는 상기 지방족 디카르복실산 및 상기 디올이 상기 에스테르화 반응기에 투입되어, 상기 에스테르화 반응이 진행될 수 있다.
- [0218] 상기 디올 및 상기 지방족 디카르복실산은 슬러리 형태로 상기 방향족 디카르복실산을 포함하는 슬러리에 첨가될 수 있다.
- [0219] 상기 디올 및 상기 지방족 디카르복실산의 슬러리에서 상기 지방족 디카르복실산의 평균 입경(D50)은 약 50 μ m 내지 약 150 μ m일 수 있다. 상기 디올 및 상기 지방족 디카르복실산의 슬러리에서 상기 지방족 디카르복실산의 평균 입경(D50)은 약 60 μ m 내지 약 120 μ m일 수 있다.
- [0220] 상기 에스테르화 반응에서, 투입되는 전체 디올의 몰수는 상기 방향족 디카르복실산 및 상기 지방족 디카르복실산 전체 몰수 대비 약 1.0 내지 약 1.8일 수 있다. 상기 에스테르화 반응에서, 투입되는 전체 디올의 몰수는 상기 방향족 디카르복실산 및 상기 지방족 디카르복실산 전체 몰수 대비 약 1.1 내지 약 1.6일 수 있다.
- [0221] 또한, 상기 디올 및 상기 지방족 디카르복실산의 슬러리의 온도는 상기 디올의 융점보다 약 5 $^{\circ}$ C 내지 약 15 $^{\circ}$ C 만큼 더 높을 수 있다.
- [0222] 또한, 상기 나노 셀룰로오스 등 각종 첨가제는 상기 상기 디올 및 상기 지방족 디카르복실산의 슬러리에도 첨가될 수 있다.
- [0223] 상기 에스테르화 반응은 약 250 $^{\circ}$ C 이하에서 약 0.5시간 내지 약 5시간 동안 수행될 수 있다. 구체적으로, 상기 에스테르화 반응은 약 180 $^{\circ}$ C 내지 약 250 $^{\circ}$ C, 약 185 $^{\circ}$ C 내지 약 240 $^{\circ}$ C 또는 약 200 $^{\circ}$ C 내지 약 240 $^{\circ}$ C에서 부산물인 물이 이론적으로 95%에 도달할 때까지 상압 또는 감압에서 수행될 수 있다. 예를 들어, 상기 에스테르화 반응은 0.5시간 내지 5.5시간, 0.5시간 내지 4.5시간 또는 1시간 내지 4시간 동안 수행될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0224] 일 실시예에서, 상기 슬러리에 상기 폴리카보네이트 디올 및/또는 상기 폴리에테르 폴리올이 혼합되고, 제 1 에스테르화 반응이 진행될 수 있다. 이와는 다르게, 상기 폴리카보네이트 디올 및/또는 상기 폴리에테르 폴리올은 제 2 에스테르화 반응에 투입될 수 있다.
- [0225] 또한, 상기 제 1 에스테르 반응 후, 상기 에스테르화 반응부에, 상기 지방족 디카르복실산 및 상기 디올의 혼합물이 투입되고, 상기 제 1 에스테르 반응 생성물과 함께, 제 2 에스테르 반응이 진행될 수 있다. 또한, 상기 폴리카보네이트 디올 및/또는 상기 폴리에테르 폴리올은 상기 제 2 에스테르화 반응에 투입될 수 있다.
- [0226] 상기 제 1 에스테르 반응은 250 $^{\circ}$ C 이하에서 1.25시간 내지 4시간 동안 수행될 수 있다. 구체적으로, 상기 제 1 에스테르화 반응은 180 $^{\circ}$ C 내지 250 $^{\circ}$ C, 185 $^{\circ}$ C 내지 240 $^{\circ}$ C 또는 200 $^{\circ}$ C 내지 240 $^{\circ}$ C에서 부산물인 물이 이론적으로

95%에 도달할 때까지 상압 또는 감압에서 수행될 수 있다. 예를 들어, 상기 제 1 에스테르화 반응은 1.25시간 내지 4시간, 1.25시간 내지 3.5시간 또는 2.5시간 내지 3시간 동안 수행될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0227] 상기 제 2 에스테르 반응은 약 250℃ 이하에서 0.25시간 내지 3.5시간 동안 수행될 수 있다. 구체적으로, 상기 제 2 에스테르화 반응은 180℃ 내지 250℃, 185℃ 내지 240℃ 또는 200℃ 내지 240℃에서 부산물인 물이 이론적으로 95%에 도달할 때까지 상압 또는 감압에서 수행될 수 있다. 예를 들어, 상기 제 2 에스테르화 반응은 0.5시간 내지 3시간, 1시간 내지 2.5시간 또는 1.5시간 내지 2.5시간 동안 수행될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0228] 상기 제 1 에스테르 반응 및 상기 제 2 에스테르 반응에서, 반응 온도, 반응 시간 및 투입되는 디올, 방향족 디카르복실산 및 지방족 디카르복실산의 함량이 각각 조절되어, 상기 제 1 블럭 및 상기 제 2 블럭의 개수 비 등이 조절될 수 있다. 또한, 상기 에스테르 반응이 상기 제 1 에스테르 반응 및 상기 제 2 에스테르 반응으로 나누어져 진행되는 경우, 전체 에스테르 반응이 정밀하게 제어될 수 있다. 이에 따라서, 상기 에스테르 반응이 나누어 진행되는 경우, 상기 에스테르 반응의 반응 안정성 및 반응 균일성이 향상될 수 있다.

[0229] 또한, 상기 제 2 에스테르 반응에서, 상기 분지제가 추가로 투입될 수 있다. 즉, 상기 지방족 디카르복실산, 상기 디올의 혼합물, 상기 분지제 및 상기 제 1 에스테르 반응 생성물이 반응하여, 상기 예비 중합체가 형성될 수 있다. 상기 분지제의 특징 및 함량은 앞서 설명한 바와 같을 수 있다.

[0230] 상기 에스테르화 반응에 의해서, 예비 중합체가 형성될 수 있다.

[0231] 상기 예비 중합체의 수평균분자량은 약 500 내지 약 10000g/mol일 수 있다. 예를 들어, 상기 예비 중합체의 수평균분자량은 약 500 내지 약 8500g/mol, 약 500 내지 약 8000g/mol, 약 500 내지 약 7000g/mol, 약 500g/mol 내지 약 5000g/mol, 또는 약 800g/mol 내지 약 4000g/mol일 수 있다. 상기 예비 중합체의 수평균분자량이 상기 범위를 만족함으로써, 축중합 반응에서 중합체의 분자량을 효율적으로 증가시킬 수 있다.

[0232] 상기 수평균분자량은 겔투과크로마토그래피(GPC)를 사용하여 측정할 수 있다. 구체적으로, 겔투과크로마토그래피에 의해서 나온 데이터는 Mn, Mw, Mp 등 여러 가지 항목이 있으나, 이 중 수평균분자량(Mn)을 기준으로 하여 분자량을 측정할 수 있다.

[0233] 상기 보강재, 상기 분지제, 상기 폴리카보네이트 디올, 상기 폴리에테르 폴리올 또는 상기 금속염은 상기 에스테르화 반응 전에 상기 슬러리와 함께 투입될 수 있다. 상기 보강재, 상기 분지제, 상기 폴리카보네이트 디올, 상기 폴리에테르 폴리올 및/또는 상기 금속염은 상기 에스테르화 반응 중간에 상기 에스테르화 반응부(200)에 투입될 수 있다. 상기 보강재, 상기 분지제, 상기 폴리카보네이트 디올, 상기 폴리에테르 폴리올 및/또는 상기 금속염은 상기 에스테르화 반응 후에 상기 에스테르 반응 생성물에 투입될 수 있다. 또한, 상기 보강재, 상기 분지제, 상기 폴리카보네이트 디올, 상기 폴리에테르 폴리올 및/또는 상기 금속염은 상기 지방족 디카르복실산과 함께 투입될 수 있다. 또한, 상기 보강재, 상기 분지제, 상기 폴리카보네이트 디올, 상기 폴리에테르 폴리올 및/또는 상기 금속염은 상기 제 1 에스테르 반응 후 및 상기 제 2 에스테르 반응 전에 상기 에스테르화 반응부(200)에 투입될 수 있다.

[0234] 상기 에스테르화 반응에 상기 보강재 및/또는 상기 금속염이 투입되므로, 상기 보강재 및/또는 상기 금속염은 상기 생분해성 폴리에스테르 수지 내에 균일하게 분산될 수 있다.

[0235] 상기 보강재는 앞서 설명한 특징을 가질 수 있다. 특히, 상기 보강재로 상기 나노 셀룰로오스가 사용될 수 있다.

[0236] 상기 나노 셀룰로오스는 투입되기 전에 비드밀에 의해서 전처리되거나, 초음파에 의해서 전처리되거나, 약 1000rpm 내지 약 1500rpm의 고속 분산에 의해서 전처리될 수 있다. 구체적으로, 상기 나노 셀룰로오스는 수분산된 나노 셀룰로오스가 비드밀 전처리되거나, 초음파 전처리된 것일 수 있다.

[0237] 먼저, 상기 비드밀 전처리는 습식 밀링장치로서 수직밀 또는 수평밀로 수행될 수 있다. 수평밀이 챔버(chamber) 내부에 충전할 수 있는 비드의 양이 더 많고, 기계의 편마모 감소, 비드의 마모 감소 및 유지관리 보수가 보다 용이하다는 점에서 바람직하나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0238] 상기 비드밀 전처리는 지르코늄, 지르콘, 지르코니아, 석영 및 산화 알루미늄으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 비드를 사용하여 수행될 수 있다.

- [0239] 구체적으로, 상기 비드밀 전처리는 약 0.3 mm 내지 약 1 mm의 직경을 갖는 비드를 사용하여 수행될 수 있다. 예를 들어, 상기 비드의 직경은 약 0.3 mm 내지 약 0.9 mm, 약 0.4 mm 내지 약 0.8 mm, 약 0.45 mm 내지 약 0.7 mm 또는 약 0.45 mm 내지 약 0.6 mm일 수 있다.
- [0240] 비드의 직경이 상기 범위를 만족함으로써 나노 셀룰로오스의 분산성을 더욱 향상시킬 수 있다. 비드의 직경이 상기 범위를 초과하는 경우, 나노 셀룰로오스의 평균 입도 및 입도 편차가 증가하여 분산성이 낮아질 수 있다.
- [0241] 또한, 상기 비드밀 전처리는 나노 셀룰로오스의 비중보다 높은 비드를 사용하는 것이 충분한 에너지를 전달할 수 있는 점에서 바람직하다. 예를 들어, 상기 비드는 수분산된 나노셀룰로오스보다 비중이 높은 지르코늄, 지르콘, 지르코니아, 석영 및 산화 알루미늄으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있으며, 상기 수분산된 나노셀룰로오스에 비하여 4배 이상 비중이 높은 지르코늄 비드가 바람직하나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0242] 또한, 상기 초음파 전처리는 20 kHz의 초음파(ultrasound)를 용액 속으로 방출시켜 발생하는 파동으로 나노 입자를 물리적으로 폐쇄 또는 분쇄시키는 방법이다.
- [0243] 상기 초음파 전처리는 30000 J/s 이하의 출력으로 30분 미만의 시간 동안 수행될 수 있다. 예를 들어, 상기 초음파 전처리는 25000 J/s 이하 또는 22000 J/s 이하의 출력으로 25분 이하, 20분 이하 또는 18분 이하의 시간 동안 수행될 수 있다. 상기 출력 및 수행 시간이 상기 범위를 만족함으로써, 초음파 전처리의 효과, 즉 분산성의 향상을 극대화할 수 있다. 출력이 상기 범위를 초과하는 경우, 오히려 나노 입자가 재응집되어 분산성이 낮아질 수 있다.
- [0244] 구현예에 따른 나노 셀룰로오스는 비드밀 전처리 또는 초음파 전처리된 것일 수 있다. 또는, 구현예에 따른 나노 셀룰로오스는 비드밀 전처리 및 초음파 전처리가 모두 이루어진 것일 수 있다. 이때, 비드밀 전처리 이후에 초음파 전처리가 수행되는 것이 재응집을 방지하여 분산성을 향상시키는 점에서 바람직하다.
- [0245] 구현예에 따른 나노 셀룰로오스는 비드밀 전처리 또는 초음파 전처리된 것일 수 있다. 또는, 구현예에 따른 나노 셀룰로오스는 비드밀 전처리 및 초음파 전처리가 모두 이루어진 것일 수 있다. 이때, 비드밀 전처리 이후에 초음파 전처리가 수행되는 것이 재응집을 방지하여 분산성을 향상시키는 점에서 바람직하다.
- [0246] 상기 나노 셀룰로오스는 이온 결합된 금속을 포함하기 때문에, 물에 대한 분산성이 매우 높다. 또한, 상기 비드밀 전처리 및/또는 상기 초음파 전처리에 의해서, 상기 나노 셀룰로오스의 분산도가 매우 높은 수분산액이 얻어질 수 있다. 상기 나노 셀룰로오스 수분산액에서, 상기 나노 셀룰로오스의 함량은 약 1wt% 내지 약 50wt% 일 수 있다.
- [0247] 상기 에스테르화 반응에 티타늄계 촉매 및/또는 게르마늄계 촉매가 사용될 수 있다. 구체적으로, 상기 슬러리에 상기 티타늄계 촉매 및/또는 게르마늄계 촉매가 첨가되고, 상기 에스테르화 반응이 진행될 수 있다.
- [0248] 또한, 상기 제 1 에스테르화 반응 전에 상기 슬러리에 상기 티타늄계 촉매 및/또는 상기 게르마늄계 촉매가 첨가되고, 상기 제 1 에스테르화 반응의 생성물에 상기 티타늄계 촉매 및/또는 상기 게르마늄계 촉매가 더 첨가될 수 있다.
- [0249] 상기 생분해성 폴리에스테르 수지는 티타늄이소프로폭사이드, 삼산화안티몬, 디부틸틴옥사이드, 테트라프로필티타네이트, 테트라부틸티타네이트, 테트라이소프로필티타네이트, 안티모니아세테이트, 칼슘아세테이트 및 마그네슘아세테이트로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 티타늄계 촉매, 또는 게르마늄 옥사이드, 게르마늄메톡사이드, 게르마늄메톡사이드, 테트라메틸게르마늄, 테트라에틸게르마늄 및 게르마늄설파이드로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 게르마늄계 촉매를 포함할 수 있다.
- [0250] 또한, 상기 촉매의 함량은 디올, 방향족 디카르복실산, 및 지방족 디카르복실산의 총 중량을 기준으로 약 50ppm 내지 2000ppm일 수 있다. 예를 들어, 약 60ppm 내지 약 1600ppm, 약 70ppm 내지 약 1400ppm, 약 80ppm 내지 약 1200ppm 또는 약 100ppm 내지 약 1100ppm의 티타늄계 촉매 또는 게르마늄계 촉매를 포함할 수 있다. 촉매의 함량이 상기 범위를 만족함으로써, 물성을 더욱 향상시킬 수 있다.
- [0251] 또한, 상기 열 안정제는 상기 에스테르화 반응 전에 상기 슬러리와 함께 투입될 수 있다. 상기 열 안정제는 상기 에스테르화 반응 중간에 상기 에스테르화 반응부(200)에 투입될 수 있다. 상기 열 안정제는 상기 에스테르화 반응 후에 상기 에스테르 반응 생성물에 투입될 수 있다. 또한, 상기 열 안정제는 상기 지방족 디카르복실산과 함께 투입될 수 있다. 또한, 상기 열 안정제는 상기 제 1 에스테르 반응 후 및 상기 제 2 에스테르 반응 전에 상기 에스테르화 반응부(200)에 투입될 수 있다.

- [0252] 상기 열 안정제의 특징은 앞서 설명한 바와 같을 수 있다.
- [0253] 상기 열 안정제의 함량은 디올, 방향족 디카르복실산, 및 지방족 디카르복실산의 총 중량을 기준으로 3,000ppm 이하일 수 있다. 구체적으로 상기 열 안정제의 함량은 디올, 방향족 디카르복실산, 및 지방족 디카르복실산의 총 중량을 기준으로 예를 들어, 10ppm 내지 3,000ppm, 20ppm 내지 2,000ppm, 20ppm 내지 1,500ppm 또는 20ppm 내지 1,000ppm일 수 있다. 상기 열 안정제의 함량이 상기 범위를 만족함으로써, 반응 과정 중 고온에 의한 폴리머의 열화를 제어할 수 있어 폴리머의 말단기를 줄이고, 컬러(color)를 개선시킬 수 있다.
- [0254] 상기 에스테르화 반응 종료 후 실리카, 칼륨 또는 마그네슘과 같은 첨가제, 및 코발트아세테이트와 같은 색보정제로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상이 추가로 상기 에스테르화 반응 생성물에 더 첨가될 수 있다. 즉, 에스테르화 반응 종료 후 상기 첨가제 및/또는 색보정제가 투입되고, 안정화된 후, 축중합 반응이 진행될 수 있다. 상기 첨가제 및/또는 상기 색보정제가 상기 에스테르화 반응 종료 후, 첨가되어, 상기 예비 중합체와 함께 상기 축중합 반응부(300)에 투입될 수 있다. 이에 따라서, 상기 첨가제 및/또는 상기 색보정제는 상기 생분해성 폴리에스테르 수지에 균일하게 분산될 수 있다.
- [0255] 또한, 상기 에스테르화 반응 종료 후, 상기 무기 필러가 상기 에스테르화 반응 생성물에 첨가될 수 있다. 즉, 상기 에스테르화 반응 종료 후, 상기 무기 필러가 투입되고, 안정화 된 후, 상기 축중합 반응이 진행될 수 있다. 상기 무기 필러의 특징은 앞서 설명한 바와 같다. 상기 무기 필러는 상기 예비 중합체와 함께 상기 축중합 반응부(300)에 투입되고, 상기 축중합 공정이 진행될 수 있다. 이에 따라서, 상기 무기 필러는 상기 생분해성 폴리에스테르 수지에 균일하게 분산될 수 있다.
- [0256] 또한, 상기 제 1 회수부(510)는 상기 에스테르화 반응부(200)로부터 물 등과 같은 반응 부산물을 회수한다. 상기 제 1 회수부(510)는 상기 에스테르화 반응부(200)에 진공 압력을 인가하거나, 환류를 진행하여, 상기 에스테르화 반응에서 발생하는 부산물을 회수할 수 있다.
- [0257] 상기 생분해성 폴리에스테르 수지의 제조방법은 상기 예비 중합체를 축중합 반응시키는 단계를 포함한다. 상기 축중합 반응은 다음과 같이 진행될 수 있다.
- [0258] 상기 예비 중합체는 상기 축중합 반응부(300)에 투입된다. 또한, 상기 보강제, 상기 열 안정제, 상기 색보정제, 상기 무기 필러, 상기 금속염 또는 기타 첨가제 중에서 적어도 하나 이상이 상기 예비 중합체와 함께 상기 축중합 반응부(300)에 투입될 수 있다.
- [0259] 이후, 상기 축중합 반응은 약 180℃ 내지 약 280℃ 및 약 10 torr 이하에서 약 1시간 내지 약 5시간 동안 수행될 수 있다. 예를 들어, 상기 축중합 반응은 약 190℃ 내지 약 270℃, 약 210℃ 내지 약 260℃ 또는 약 230℃ 내지 약 255℃에서 수행될 수 있고, 약 0.9 torr 이하, 약 0.7 torr 이하, 약 0.2 torr 내지 약 10 torr, 약 0.2 torr 내지 약 0.9 torr 또는 약 0.2 torr 내지 약 0.6 torr에서 수행될 수 있으며, 약 1.5시간 내지 약 5시간, 약 2시간 내지 약 4.5시간 또는 약 2시간 내지 약 4시간 동안 수행될 수 있다.
- [0260] 또한, 상기 축중합 반응은 1차 축중합 및 2차 축중합을 포함할 수 있다.
- [0261] 예를 들어, 상기 1차 축중합은 약 260℃ 이하, 약 250℃ 이하, 약 215℃ 내지 약 250℃, 약 215℃ 내지 약 245℃ 또는 약 230℃ 내지 약 245℃에서 약 1 torr 내지 약 200 torr, 약 2 torr 내지 약 100 torr, 약 4 torr 내지 약 50 torr, 약 5 torr 내지 약 45 torr 또는 약 8 torr 내지 약 32 torr에서 약 0.5시간 내지 약 3.5시간, 약 0.5 시간 내지 약 3.0시간 또는 약 0.5시간 내지 약 2.8시간 동안 수행될 수 있다.
- [0262] 또한, 상기 2차 축중합은 약 220℃ 내지 약 265℃, 약 230℃ 내지 약 260℃ 또는 약 235℃ 내지 약 255℃에서, 약 1 torr 이하, 약 0.8 torr 이하, 약 0.6 torr 이하, 약 0.1 torr 내지 약 1 torr, 약 0.2 torr 내지 약 0.8 torr 또는 약 0.2 torr 내지 약 0.6 torr에서, 약 0.5 시간 내지 약 4 시간, 약 1시간 내지 약 3.5시간 또는 약 1.5 시간 내지 약 3.5 시간 동안 수행될 수 있다.
- [0263] 또한, 상기 축중합 반응 전에 상기 예비 중합체에 티타늄계 촉매 또는 게르마늄계 촉매가 더 첨가될 수 있다. 또한, 상기 축중합 반응 전에 상기 예비 중합체에 실리카, 칼륨 또는 마그네슘과 같은 첨가제; 트리메틸포스페이트, 트리페닐포스 페이트, 트리메틸포스핀, 인산, 아인산, 또는 테트라에틸렌펜타아민 등의 아민계 안정화제; 및 안티모니트리옥사이드, 삼산화안티몬 또는 테트라부틸티타네이트와 같은 중합 촉매로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 추가로 투입할 수 있다.
- [0264] 상기 중합체의 수평균분자량은 약 30000g/mol 이상일 수 있다. 예를 들어, 상기 중합체의 수평균분자량은 약 33000g/mol 이상, 약 35000g/mol 이상 또는 약 40000g/mol 내지 약 90000g/mol일 수 있다. 상기 중합체의 수평

균분자량이 상기 범위를 만족함으로써, 물성, 내충격성, 내구성 및 성형성을 더욱 향상시킬 수 있다.

- [0265] 또한, 상기 제 2 회수부(520)는 상기 축중합 반응부(300)로부터 물 등과 같은 반응 부산물을 회수한다. 상기 제 2 회수부(520)는 상기 축중합 반응부(300)에 진공 압력을 인가하고, 상기 축중합 반응에서 발생하는 부산물을 회수할 수 있다.
- [0266] 상기 제 2 회수부(520)는 상기 축중합 반응부(300)의 내부에 약 0.1 torr 내지 약 1 torr의 진공 압력을 인가할 수 있다. 상기 제 2 회수부(520)는 상기 축중합 반응부(300)의 내부에 약 0.1 torr 내지 약 0.9 torr의 진공 압력을 인가할 수 있다.
- [0267] 이후, 상기 중합체에 상기 내가수분해제 및/또는 상기 사슬 연장제가 투입된다. 이후, 상기 중합체, 상기 내가수분해제 및 상기 사슬 연장제는 균일하게 혼합되고, 약 200℃ 내지 약 260℃의 온도에서, 약 1분 내지 약 15분 동안 유지된다. 이에 따라, 상기 중합체는 상기 내가수분해제 및/또는 상기 사슬 연장제와 반응하게 된다.
- [0268] 이와는 다르게, 상기 내가수분해제 및/또는 상기 사슬 연장제는 스태틱 믹서(static mixer)를 통하여, 상기 축중합 반응부(300)에 첨가되어, 상기 중합체에 반응될 수 있다. 상기 축중합 반응부(300) 내에서의 상기 내가수분해제 및/또는 상기 사슬 연장제 반응 온도는 약 200℃ 내지 약 260℃일 수 있다. 또한, 상기 축중합 반응부(300) 내에서의 상기 내가수분해제 및/또는 상기 사슬 연장제 반응 시간은 약 1분 내지 약 15분일 수 있다.
- [0269] 상기 사슬 연장제는 상기 설명한 바와 같은 특징을 가질 수 있다.
- [0270] 이에 따라서, 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물은 적절한 가수분해도 및 높은 생분해도를 가질 수 있다.
- [0271] 이후, 상기 중합체로부터 펠릿(pellet)을 제조할 수 있다.
- [0272] 구체적으로, 상기 중합체를 약 15℃ 이하, 약 10℃ 이하 또는 약 6℃ 이하로 냉각한 후, 상기 냉각된 중합체를 커팅하여 펠릿을 제조할 수 있다. 이와는 다르게, 상기 중합체는 약 40℃ 내지 약 60℃의 온도에서 컷팅될 수 있다.
- [0273] 상기 커팅 단계는 당업계에서 사용되는 펠릿 커팅기라면 제한 없이 사용하여 수행될 수 있으며, 펠릿은 다양한 형태를 가질 수 있다. 상기 펠릿의 커팅 방법으로는 언더워터(underwater) 커팅법, 또는 스트랜드(strand) 커팅법을 포함할 수 있다.
- [0274] 상기 펠릿은 추가적인 후 처리 공정을 거칠 수 있다. 상기 펠릿은 상기 후 처리부(400)에 투입되고, 상기 후 처리 공정이 진행될 수 있다.
- [0275] 상기 후 처리 공정은 상기 후 처리부(400) 내에서 진행될 수 있다. 상기 후 처리부(400) 내에 상기 펠릿이 투입된다. 이후, 상기 후 처리부(400)는 상기 투입된 펠릿을 마찰열에 의해서 용융시키고, 재압출할 수 있다. 즉, 상기 후 처리부(400)는 이축 압출기 등과 같은 압출기를 포함할 수 있다.
- [0276] 상기 후 처리 공정의 온도는 약 230℃ 내지 약 270℃일 수 있다. 상기 후 처리 공정의 온도는 약 230℃ 내지 약 260℃일 수 있다. 상기 후 처리 공정의 온도는 약 240℃ 내지 약 265℃일 수 있다. 상기 후 처리 공정의 온도는 약 240℃ 내지 약 260℃일 수 있다.
- [0277] 상기 후 처리 공정 시간은 약 30초 내지 약 3분 일 수 있다. 상기 후 처리 공정 시간은 약 50초 내지 약 2분 일 수 있다. 상기 후 처리 공정 시간은 약 1분 내지 약 2분 일 수 있다.
- [0278] 이후, 상기 압출기에 의해서 압출된 수지는 냉각되고, 컷팅되어, 후처리된 펠릿으로 가공될 수 있다. 즉, 상기 압출기로부터 압출된 수지는 앞서 설명된 커팅 단계를 통하여, 펠릿으로 재 가공될 수 있다.
- [0279] 상기 펠릿의 결정화도가 상기 후 처리 공정에서 향상될 수 있다. 또한, 상기 펠릿에 포함된 잔유물의 함량이 상기 후 처리 공정에서 조절될 수 있다. 특히, 상기 펠릿에 포함된 올리고머의 함량이 상기 후 처리 공정에 의해서 조절될 수 있다. 상기 펠릿에 포함된 잔류 용매의 함량이 상기 후 처리 공정에 의해서 조절될 수 있다.
- [0280] 이에 따라서, 상기 후 처리 공정은 상기 생분해성 폴리에스테르 수지의 기계적 물성, 생분해도, 내 UV 특성, 광학적 특성 또는 내 가수분해성을 적절하게 조절할 수 있다.
- [0281] 상기 펠릿이 제조된 후, 상기 생분해성 폴리에스테르 수지는 상기 이종의 생분해성 수지와 컴파운딩될 수 있다. 또한, 상기 무기 필러, 상기 광 안정제, 상기 색 보정제 또는 상기 기타 첨가제 중 적어도 하나 이상이 상기 생

분해성 폴리에스테르 수지 및 상기 이중의 생분해성 수지와 컴파운딩될 수 있다.

- [0282] 상기 컴파운딩 공정은 다음과 같을 수 있다.
- [0283] 상기 생분해성 폴리에스테르 수지 및 상기 이중의 생분해성 수지는 상기 무기 필러, 상기 열 안정제, 상기 색 보정제, 상기 금속염 또는 상기 기타 첨가제 중 적어도 하나 이상과 혼합되고, 압출기에 투입된다. 상기 혼합된 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물은 상기 압출기 내에서 약 120℃ 내지 약 260℃의 온도로 용융되고, 서로 혼합된다. 이후, 상기 용융 혼합된 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물은 압출되고, 냉각되고, 커팅되어, 재 펠렛화된다. 이와 같은 과정에 의해서, 상기 이중의 생분해성 수지와 복합화되어, 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물이 제조될 수 있다.
- [0284] 이와는 다르게, 상기 무기 필러, 상기 열 안정제, 상기 색 보정제, 상기 금속염 및 상기 기타 첨가제는 상기 생분해성 폴리에스테르 수지를 중합하는 공정 중간에 투입될 수 있다.
- [0285] 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지에 의해서, 생분해성 폴리에스테르 필름이 제조될 수 있다.
- [0286] 상기 생분해성 폴리에스테르 필름의 두께는 약 5 μ m 내지 약 300 μ m일 수 있다. 예를 들어, 상기 생분해성 폴리에스테르 필름의 두께는 약 5 μ m 내지 약 180 μ m, 약 5 μ m 내지 약 160 μ m, 약 10 μ m 내지 약 150 μ m, 약 15 μ m 내지 약 130 μ m, 약 20 μ m 내지 약 100 μ m, 약 25 μ m 내지 약 80 μ m 또는 약 25 μ m 내지 약 60 μ m일 수 있다.
- [0287] 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 필름은 앞서 설명한 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물과 실질적으로 동일한 가수분해도 및 생분해도를 가질 수 있다.
- [0288] 한편, 상기 생분해성 폴리에스테르 필름은 상기 생분해성 폴리에스테르 수지 또는 생분해성 폴리에스테르 수지 펠렛을 이용하여 제조할 수 있다.
- [0289] 구체적으로, 상기 생분해성 폴리에스테르 필름의 제조방법은 실시예에 따른 생분해성 수지 조성물을 제조하는 단계 및 상기 생분해성 수지 조성물을 건조 및 용융압출하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0290] 상기 생분해성 수지 조성물을 건조 및 용융압출하는 단계에서, 상기 건조는 약 60℃ 내지 약 100℃에서 약 2시간 내지 약 12시간 동안 수행될 수 있다. 구체적으로, 상기 건조는 약 65℃ 내지 약 95℃, 약 70℃ 내지 약 90℃ 또는 약 75℃ 내지 약 85℃에서 약 3시간 내지 약 12시간 또는 약 4시간 내지 약 10시간 동안 수행될 수 있다. 펠렛의 건조 공정 조건이 상기 범위를 만족함으로써, 제조되는 생분해성 폴리에스테르 필름, 또는 성형품의 품질을 더욱 향상시킬 수 있다.
- [0291] 상기 건조 및 용융 압출 단계에서, 상기 용융압출은 약 270℃ 이하의 온도에서 수행될 수 있다. 예를 들어, 상기 용융압출은 약 265℃ 이하, 약 260℃ 이하, 약 255℃ 이하, 약 150℃ 내지 약 270℃, 약 150℃ 내지 약 255℃ 또는 약 150℃ 내지 약 240℃의 온도에서 수행될 수 있다. 상기 용융압출은 블로운 필름(blown film) 공정으로 수행될 수 있다. 상기 용융 압출은 T-다이에서 진행될 수 있다.
- [0292] 또한, 상기 필름 제조 공정은 캘린더링 공정일 수 있다.
- [0293] 생분해성 폴리에스테르 성형품
- [0294] 상기 생분해성 폴리에스테르 수지를 이용하여 생분해성 폴리에스테르 성형품이 제조될 수 있다.
- [0295] 구체적으로, 상기 성형품은 상기 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물이 압출, 사출 등 당업계에 공지된 방법으로 성형하여 제조될 수 있으며, 상기 성형품은 사출 성형품, 압출 성형품, 박막 성형품, 블로우 몰딩(blow molding) 또는 블로우 성형품, 3D 필라멘트, 건축용 내장재 등일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0296] 예를 들어, 상기 성형품은 농업용 멀칭(mulching) 필름, 일회용 장갑, 일회용 필름, 일회용 봉투, 식품 포장재, 쓰레기 종량제 봉투 등으로 이용될 수 있는 필름 또는 시트 형태일 수 있고, 직물, 편물, 부직포, 로프(rope) 등으로 이용될 수 있는 섬유 형태일 수 있다. 또한, 도 2에 도시된 바와 같이, 상기 성형품은 도시락 등과 같은 식품 포장용 용기로 이용될 수 있는 일회용 용기 형태일 수 있다. 또한, 상기 성형품은 일회용 빨대, 수저(숟가락), 식판, 포크 등의 다양한 형태의 성형품일 수도 있다.
- [0297] 특히, 상기 성형품은 충격흡수에너지 및 경도 등의 물성은 물론, 특히 내충격성 및 내구성을 향상시킬 수 있는 상기 생분해성 폴리에스테르 수지로부터 형성될 수 있으므로, 저온에서 보관 및 운송되는 제품의 포장재, 내구성을 요하는 자동차용 내장재, 쓰레기 봉투, 멀칭 필름 및 일회용 제품에 적용시 우수한 특성을 발휘할 수 있다.

[0298] 상기 생분해성 필름 및 상기 생분해성 성형품의 물성은 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물과 유사한 방식으로 측정될 수 있다.

[0299] 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물은 약 80% 이상의 분자량 감소율을 가질 수 있다. 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물은 약 85% 이상의 분자량 감소율을 가질 수 있다. 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물은 약 90% 이상의 분자량 감소율을 가질 수 있다. 상기 분자량 감소율이 측정되기 위해서, 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물이 퇴비와 혼합되고, 온도 60℃, 습도 90%에서 생분해 가속화 테스트가 실시되었다. 겔 투과 크로마토그래피(GPC)가 사용되어, 실시예들 및 비교예들의 폴리에스테르 수지 조성물에서, 63일이 도과된 후 수평균 분자량이 측정되었다. 초기 수평균 분자량과 일정 기간 도과 후 수평균 분자량의 차이를 초기 수평균 분자량으로 나눈 값을 분자량 감소율로 도출하였다.

[0300] 상기 분자량 감소율은 하기의 식 1로 도출될 수 있다.

[0301] [식 1]

$$\text{분자량 감소율(\%)} = \frac{\text{초기 수평균 분자량} - \text{63일 후 수평균 분자량}}{\text{초기 수평균 분자량}} \times 100$$

[0302]

[0303] 여기서, 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물은 퇴비와 혼합되고, 온도 60℃, 습도 90%에서 약 63일 동안 생분해 가속화 테스트를 거친다. 생분해 가속화 테스트가 진행되기 전 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물의 초기 수평균 분자량 및 63일 동안 생분해 가속화 테스트를 거친 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물의 63일 후 수평균 분자량이 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의해서 측정된다.

[0304] 상기 분자량 감소율은 초기 수평균 분자량과 일정 기간, 예를 들어, 63일 도과 후 수평균 분자량의 차이를 초기 수평균 분자량으로 나눈 값을 분자량 감소율로 도출하였다.

[0305] 또한, 상기 퇴비는 약 40wt%의 돈분, 약 15wt%의 계분, 약 37wt%의 톱밥, 약 5wt%의 제오라이트 및 약 3wt%의 미생물 제제를 포함할 수 있다.

[0306] 또한, 상기 퇴비의 제조원은 태흥 F&G이고, 상기 퇴비의 제품명은 지생토(부산물비료 1등급 퇴비)일 수 있다.

[0307] 또한, 상기 분자량 감소율이 측정될 때, 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물은 약 300 μ m의 두께를 가지는 시트로 제조된다 이후, 상기 제조된 시트가 약 3cm $\times$ 3cm의 크기로 절단되어, 플레이크가 제조된다. 상기 플레이크가 상기 퇴비와 혼합되어, 상기 생분해 가속화 테스트가 진행된다.

[0308] 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 필름은 상기와 같은 분자량 감소율을 가질 수 있다. 마찬가지로, 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 필름은 약 3cm $\times$ 3cm의 크기로 절단되어, 플레이크가 제조된다. 상기 플레이크가 상기 퇴비와 혼합되어, 상기 생분해 가속화 테스트가 진행될 수 있다.

[0309] 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물은 약 80% 이상의 생분해도를 가질 수 있다. 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물은 약 85% 이상의 생분해도를 가질 수 있다. 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물은 약 90% 이상의 생분해도를 가질 수 있다. 상기 생분해도는 하기의 식 2로 도출될 수 있다.

[0310] [식 2]

$$\text{생분해도(\%)} = \frac{(\text{시험용기에서의 CO}_2 \text{ 발생량}) - (\text{접종원용기에서의 CO}_2 \text{ 발생량})}{\text{생분해 수지의 이론적인 CO}_2 \text{ 발생량}} \times 100$$

[0311]

[0312] 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물의 생분해도는 KS M3100-1에 따라 이산화탄소의 발생량을 기준으로 측정될 수 있다. 구체적으로, 퇴비 공장에서 제조된 퇴비만 있는 접종원 용기가 준비되고, 상기 퇴비에 상기 퇴비의 건조 중량의 5 중량%의 상기 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물의 플레이크가 투입된 시험용기가 준비된다. 이후, 상기 퇴비 및 상기 플레이크가 온도 58 $\pm$ 2℃, 함수율 50% 및 산소 농도 6% 이상의 조건에서 180일 동안 배양되고, 각 용기에서 발생하는 이산화탄소가 포집되고, 페놀프탈레인 수용액 적정에 의해서 각 용

기에서 발생하는 이산화탄소 발생량이 측정된다. 상기 식 2와 같이, 이론적인 이산화 탄소 발생량 대비, 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물에서 발생된 이산화 탄소의 비율로 상기 생분해도가 도출되었다.

[0313] 상기 생분해도가 측정될 때, 상기 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물의 플레이크는 상기 분자량 감소율이 측정될 때, 플레이크와 실질적으로 동일하게 제조될 수 있다.

[0314] 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 필름은 상기와 같은 생분해도를 가질 수 있다. 마찬가지로, 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 필름은 약 3cm×3cm의 크기로 절단되어, 플레이크가 제조된다. 상기 플레이크가 상기 퇴비와 혼합되어, 상기 생분해 테스트가 진행될 수 있다.

[0315] 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물은 하기와 같은 방법에 의해서 가수분해도가 측정될 수 있다.

[0316] 상기 가수분해도가 측정되기 위해서, 상기 실시예에 따른 생분해성 수지 조성물은 80℃의 물(100% RH)에 침지된 후, 가수분해도 가속화 테스트가 실시된다. 일정 기간 도과 후, 겔 투과 크로마토그래피(GPC)가 사용되어, 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물의 수평균 분자량이 측정되었다. 초기 수평균 분자량과 일정 기간 가수분해 후 수평균 분자량의 차이를 초기 수평균 분자량으로 나눈 값으로 상기 가수분해도가 도출되었다.

[0317] 상기 가수분해도는 하기의 수식 3으로 표시될 수 있다.

[0318] [수식 3]

$$\text{가수분해도}(\%) = \frac{\text{초기 수평균 분자량} - \text{가수분해 후 수평균 분자량}}{\text{초기 수평균 분자량}} \times 100$$

[0319]

[0320] 여기서, 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물은 80℃의 물에 침지된 후, 일정 기간 동안 가수분해 가속화 테스트를 거친다. 가수분해 가속화 테스트가 진행되기 전 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물의 초기 수평균 분자량 및 일정 기간 가수분해 가속화 테스트를 거친 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물의 가수분해 후 수평균 분자량이 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의해서 측정된다.

[0321] 상기 가수분해도는 초기 수평균 분자량과 일정 기간, 가수분해 후 수평균 분자량의 차이를 초기 수평균 분자량으로 나눈 값으로 도출되었다.

[0322] 또한, 상기 가수분해도가 측정될 때, 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물은 약 300 μ m의 두께를 가지는 시트로 제조된다 이후, 상기 제조된 시트가 약 3cm×3cm의 크기로 절단되어, 플레이크가 제조된다. 상기 플레이크가 상기 온수에 침지되어, 상기 가수분해 가속화 테스트가 진행될 수 있다.

[0323] 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물에서, 1주 후 가수분해도는 약 40% 내지 약 65%일 수 있다. 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물에서, 상기 1주 후 가수분해도는 약 45% 내지 약 63%일 수 있다.

[0324] 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물에서, 2주 후 가수분해도는 약 80% 내지 약 93%일 수 있다. 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물에서, 상기 2주 후 가수분해도는 약 85% 내지 약 92%일 수 있다.

[0325] 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물에서, 3주후 가수분해도는 약 90% 내지 약 97%일 수 있다. 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물에서, 3주후 가수분해도는 약 91% 내지 약 96%일 수 있다.

[0326] 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물에서, 4주후 가수분해도는 약 92% 내지 약 99%일 수 있다. 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물에서, 4주후 가수분해도는 약 93% 내지 약 97%일 수 있다.

[0327] 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물에서, 6주후 가수분해도는 약 94%이상일 수 있다. 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물에서, 6주후 가수분해도는 약 95%이상일 수 있다.

[0328] 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물에서, 9주후 가수분해도는 약 95%이상일 수 있다. 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물에서, 9주후 가수분해도는 약 96%이상일 수 있다.

[0329] 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물은 습윤 정도 저하율을 가질 수 있다. 상기 습윤 정도 저하율은 상기 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물이 일정 온도의 물에 일정 정도의 시간 동안 침지된 후, 침지 전의

초기 경도와 침지 후의 습윤 경도의 차이를 상기 초기 경도로 나눈 값이다.

[0330] 상기 습윤 정도 저하율은 하기의 수식 4로 도출될 수 있다.

[수식 4]

$$\text{습윤 정도 저하율} = \frac{\text{초기 정도} - \text{침지 후 습윤 정도}}{\text{초기 정도}} \times 100$$

[0332]

[0333] 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물에서, 약 30℃의 온도에서 약 24시간 동안 침지 후 습윤 정도 저하율이 약 16% 이하일 수 있다. 상기 30℃의 온도에서 약 24시간 동안 침지 후 습윤 정도 저하율이 약 15% 이하일 수 있다. 상기 30℃의 온도에서 24시간 동안 침지 후 습윤 정도 저하율이 약 14% 이하일 수 있다. 상기 30℃의 온도에서 24시간 동안 침지 후 습윤 정도 저하율이 약 13% 이하일 수 있다. 상기 30℃의 온도에서 24시간 동안 침지 후 습윤 정도 저하율이 약 12% 이하일 수 있다. 상기 30℃의 온도에서 24시간 동안 침지 후 습윤 정도 저하율의 최소값은 약 1%, 약 3%, 약 5% 또는 약 6%일 수 있다.

[0334] 상기 30℃의 온도에서 24시간 동안 침지 후 습윤 정도 저하율은 하기의 측정 방법에 의해서 측정될 수 있다. 먼저, 상기 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물이 가공되어, 약 2.5mm의 두께를 가지는 폴리에스테르 블록이 제조된다. 상기 폴리에스테르 블록의 초기 경도가 침지 전에 측정되고, 상기 폴리에스테르 블록은 약 30℃의 물에 약 24시간 동안 침지된 후, 바로 상기 폴리에스테르 블록의 습윤 정도가 측정된다. 이후, 상기 수식 4에 의해서 상기 30℃의 온도에서 24시간 동안 침지 후 습윤 정도 저하율이 도출될 수 있다.

[0335] 상기 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물은 약 80℃의 온도에서 약 20분 동안 약 500ppm의 함수율로 건조되고, 스테인레스 틀 내에 배치되고, 약 210℃의 온도에서, 약 10 MPa의 압력으로, 약 5분 동안 압축되어, 약 2.5mm의 두께를 가지는 폴리에스테르 블록이 제조될 수 있다.

[0336] 상기 초기 경도는 쇼어 D 경도로 약 30 내지 약 45일 수 있다. 상기 초기 경도는 쇼어 D 경도로 약 33 내지 약 43일 수 있다. 상기 초기 경도는 쇼어 D 경도로 약 35 내지 약 41일 수 있다.

[0337] 상기 30℃의 온도에서 24시간 동안 침지 후 습윤 정도는 쇼어 D 경도로 약 28 내지 약 43일 수 있다. 상기 30℃의 온도에서 24시간 동안 침지 후 습윤 정도는 쇼어 D 경도로 약 29 내지 약 41일 수 있다. 상기 30℃의 온도에서 1시간 동안 침지 후 습윤 정도는 쇼어 D 경도로 약 30 내지 약 38일 수 있다.

[0338] 30℃의 온도에서 0.5시간 동안 침지 후 습윤 정도 저하율이 약 16% 이하일 수 있다. 상기 30℃의 온도에서 0.5시간 동안 침지 후 습윤 정도 저하율이 약 15% 이하일 수 있다. 상기 30℃의 온도에서 0.5시간 동안 침지 후 습윤 정도 저하율이 약 14% 이하일 수 있다. 상기 30℃의 온도에서 0.5시간 동안 침지 후 습윤 정도 저하율이 약 13% 이하일 수 있다. 상기 30℃의 온도에서 0.5시간 동안 침지 후 습윤 정도 저하율이 약 12% 이하일 수 있다. 상기 30℃의 온도에서 0.5시간 동안 침지 후 습윤 정도 저하율의 최소값은 약 1%, 약 3%, 약 5% 또는 약 6%일 수 있다.

[0339] 상기 30℃의 온도에서 0.5시간 동안 침지 후 습윤 정도는 쇼어 D 경도로 약 28 내지 약 43일 수 있다. 상기 30℃의 온도에서 0.5시간 동안 침지 후 습윤 정도는 쇼어 D 경도로 약 29 내지 약 41일 수 있다. 상기 30℃의 온도에서 0.5시간 동안 침지 후 습윤 정도는 쇼어 D 경도로 약 30 내지 약 39일 수 있다.

[0340] 30℃의 온도에서 24시간 동안 침지 후 습윤 정도 저하율 및 30℃의 온도에서 0.5시간 동안 침지 후 습윤 정도 저하율의 편차는 약 10% 이하일 수 있다. 상기 30℃의 온도에서 24시간 동안 침지 후 습윤 정도 저하율 및 30℃의 온도에서 0.5시간 동안 침지 후 습윤 정도 저하율의 편차는 30℃의 온도에서 24시간 동안 침지 후 습윤 정도 및 30℃의 온도에서 0.5시간 동안 침지 후 습윤 정도의 차이의 절대값을 상기 초기 경도로 나눈 값이다. 상기 30℃의 온도에서 24시간 동안 침지 후 습윤 정도 저하율 및 30℃의 온도에서 0.5시간 동안 침지 후 습윤 정도 저하율의 편차는 약 7% 이하일 수 있다. 상기 30℃의 온도에서 24시간 동안 침지 후 습윤 정도 저하율 및 30℃의 온도에서 0.5시간 동안 침지 후 습윤 정도 저하율의 편차는 약 5% 이하일 수 있다.

[0341] 30℃의 온도에서 1시간 동안 침지 후 습윤 정도 저하율이 약 16% 이하일 수 있다. 상기 30℃의 온도에서 1시간 동안 침지 후 습윤 정도 저하율이 약 15% 이하일 수 있다. 상기 30℃의 온도에서 24시간 동안 침지 후 습윤 정도 저하율이 약 14% 이하일 수 있다. 상기 30℃의 온도에서 24시간 동안 침지 후 습윤 정도 저하율이 약 13% 이

- [0352] 30℃의 온도에서 24시간 동안 침지 후 습윤 정도 저하율 및 70℃의 온도에서 24시간 동안 침지 후 습윤 정도 저하율의 편차는 약 10% 이하일 수 있다. 상기 30℃의 온도에서 24시간 동안 침지 후 습윤 정도 저하율 및 70℃의 온도에서 24시간 동안 침지 후 습윤 정도 저하율의 편차는 약 7% 이하일 수 있다. 상기 30℃의 온도에서 24시간 동안 침지 후 습윤 정도 저하율 및 70℃의 온도에서 24시간 동안 침지 후 습윤 정도 저하율의 편차는 약 5% 이하일 수 있다.
- [0353] 또한, 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물의 산가는 약 0.01 mg KOH/g 내지 약 3 mg KOH/g 일 수 있다. 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물의 산가는 약 0.1 mg KOH/g 내지 약 2.8 mg KOH/g 일 수 있다. 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물의 산가는 약 0.1 mg KOH/g 내지 약 2.5 mg KOH/g 일 수 있다.
- [0354] 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물은 상기의 범위와 같은 산가를 가지기 때문에, 상기와 같은 가수분해도 특성 및 생분해도 특성을 가질 수 있다.
- [0355] 또한, 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물은 실리콘 원소를 포함할 수 있다. 상기 실리콘 원소는 상기 내가수분해제 등에 의해서 유래될 수 있다. 상기 실리콘 원소의 함량은 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물 기준으로 약 0.1ppm 내지 약 1000ppm일 수 있다. 상기 실리콘 원소의 함량은 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물 기준으로 약 0.5ppm 내지 약 500ppm일 수 있다. 상기 실리콘 원소의 함량은 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물 기준으로 약 1ppm 내지 약 100ppm일 수 있다. 상기 실리콘 원소의 함량은 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물 기준으로 약 1ppm 내지 약 50ppm일 수 있다.
- [0356] 또한, 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물은 금속 원소를 포함할 수 있다. 상기 금속 원소는 상기 금속염으로부터 유래될 수 있다. 상기 금속 원소의 함량은 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물 기준으로 약 0.1ppm 내지 약 200ppm일 수 있다. 상기 금속 원소의 함량은 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물 기준으로 약 0.5ppm 내지 약 150ppm일 수 있다. 상기 금속 원소의 함량은 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물 기준으로 약 1ppm 내지 약 100ppm일 수 있다. 상기 금속 원소의 함량은 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물 기준으로 약 1ppm 내지 약 50ppm일 수 있다.
- [0357] 또한, 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물은 철 원소를 포함할 수 있다. 상기 철 원소는 상기 금속염으로부터 유래될 수 있다. 상기 철 원소의 함량은 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물 기준으로 약 0.1ppm 내지 약 200ppm일 수 있다. 상기 철 원소의 함량은 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물 기준으로 약 0.5ppm 내지 약 150ppm일 수 있다. 상기 철 원소의 함량은 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물 기준으로 약 1ppm 내지 약 100ppm일 수 있다. 상기 철 원소의 함량은 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물 기준으로 약 1ppm 내지 약 50ppm일 수 있다.
- [0358] 또한, 상기 실리콘 원소의 함량 대비 상기 철 원소의 함량 비율(철 원소의 ppm 함량 / 실리콘 원소의 ppm 함량)은 약 0.1 내지 약 0.8일 수 있다. 상기 실리콘 원소의 함량 대비 상기 철 원소의 함량 비율(철 원소의 ppm 함량 / 실리콘 원소의 ppm 함량)은 약 0.1 내지 약 0.7일 수 있다. 상기 실리콘 원소의 함량 대비 상기 철 원소의 함량 비율(철 원소의 ppm 함량 / 실리콘 원소의 ppm 함량)은 약 0.3 내지 약 0.7일 수 있다. 상기 실리콘 원소의 함량 대비 상기 철 원소의 함량 비율(철 원소의 ppm 함량 / 실리콘 원소의 ppm 함량)은 약 0.35 내지 약 0.65일 수 있다.
- [0359] 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물은 상기와 같은 범위로 실리콘 원소 및 철 원소를 포함하기 때문에, 적절한 가수분해도 및 적절한 생분해도를 가질 수 있다. 특히, 상기 실리콘 원소의 함량에 따라서, 가수분해도가 적절히 조절되고, 상기 철 원소의 함량에 따라서, 상기 생분해도가 적절히 조절될 수 있다.
- [0360] 상기 실리콘 원소 및 상기 금속의 함량은 유도결합 플라즈마 발광 분석법(Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy)에 의해서 측정될 수 있다.
- [0361] 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물에서, 습윤 정도 저하율이 15%이하이다. 이에 따라서, 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물은 높은 내습성을 가질 수 있다. 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물은 물에 노출되거나, 고습의 환경에서도 높은 기계적 특성을 유지할 수 있다.
- [0362] 이에 따라서, 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물은 수분이 많은 식품 등의 포장용으로 사용될 때, 기계적 물성 편차를 최소화할 수 있다.
- [0363] 또한, 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물은 소수성 특성을 가질 수 있다. 이에 따라서, 실시예

에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물은 공기 중의 수분을 덜 흡수할 수 있다. 이에 따라서, 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물은 향상된 보관 안정성을 가질 수 있다.

[0364] 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물은 실리콘계 내가수분해제를 포함할 수 있다. 이에 따라서, 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물은 향상된 내가수분해성을 가질 수 있다. 또한, 상기 실리콘계 내가수분해제는 상기 축중합 조성물에 포함된 고분자 수지를 커플링시키는 커플링제 기능을 수행할 수 있다.

[0365] 이에 따라서, 상기 실리콘계 내가수분해제는 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물의 중합도를 향상시킬 수 있다.

[0366] 이에 따라서, 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물은 실사용 기간에 향상된 물성을 가지면서도, 사용 후, 용이하게 생분해될 수 있다.

[0367] 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물은 포장용 필름 등에 효율적으로 적용될 수 있다. 즉, 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물로 제조된 필름은 포장용 등의 일반적인 용도로 사용될 수 있다. 이때, 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물은 초기에 낮은 가수 분해도를 가질 수 있고, 사용자가 일반적인 사용 기간 내에는 상기 생분해성 폴리에스테르 필름은 일정 정도 이상의 기계적 및 화학적 물성을 유지할 수 있다.

[0368] 이와 동시에, 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물은 높은 생분해도를 가지기 때문에, 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물에 의해서 제조된 필름은 사용된 후, 폐기될 때, 용이하게 분해될 수 있다.

[0369] 상기 내용을 하기 실시예에 의하여 더욱 상세하게 설명한다. 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐, 실시예의 범위가 이들만으로 한정되는 것은 아니다.

[0371] <제조예>

[0372] 전처리된 셀룰로오스 나노크리스탈의 제조

[0373] 약 1 μm 내지 약 50 μm 의 입자 크기를 갖는 건조 분말(dry powder) 형태의 셀룰로오스 나노크리스탈(NVC-100, 제조사: Celluforce)을 1 중량%로 물에 분산시킨 후, 팁(tip) 타입의 초음파 분산기를 이용하여 20000 J/s의 출력으로 1분 동안 초음파 처리하여 전처리된 나노 셀룰로오스를 제조하였다.

[0374] 내가수분해제 : 3-글리시독시프로필 메틸디에톡시실란

[0375] 금속염 : 질산 철

[0377] <실시예>

[0378] 실시예 1

[0379] 생분해성 폴리에스테르 수지의 제조

[0380] 제 1 단계: 전처리하여 슬러리를 얻는 단계

[0381] 표 1에 나타난 바와 같이, 전처리된 나노 셀룰로오스, 질산철, 1,4-부탄디올(1,4-BDO) 및 테레프탈산(TPA)의 몰비(1,4-BDO:TPA) 1.4:1로 혼합하고 무촉매 상태에서 슬러리 탱크(슬러리 탱크의 최하부는 앵커(anchor) 타입, 교반기(agitator)까지의 높이 40mm, 3개의 회전 날개가 구비됨)에 투입하였다. 이때, 상기 테레프탈산(TPA)의 D50은 130 μm 이었다.

[0382] 그 다음, 상기 혼합물을 40℃에서 100rpm으로 1시간 동안 교반하여 전처리 하였고, 상분리 없이 슬러리를 얻었다.

[0383] 제 2 단계: 예비 중합체를 얻는 단계

[0384] 상기 제 1 단계에서 얻은 슬러리를 공급 라인을 통해 반응기에 투입하고, 여기에 티타늄계 촉매인 테트라부틸티타네이트(Dupont, Tyzor TnBT 제품) 250ppm을 투입한 후, 220℃ 및 상압에서 부산물인 물의 95% 배출될 때까지 약 1시간 30분 동안 1 차 에스테르화 반응을 진행하였다.

[0385] 상기 반응 생성물에 디올 성분 총 몰수를 기준으로 1,4-부탄디올(1,4-BDO), 디카르복실산 성분 총 몰수를 기준으로 아디프산(AA), 및 티타늄계 촉매인 테트라부틸티타네이트(Dupont, Tyzor TnBT 제품)를, 디올, 방향족 디카

르복실산 및 지방족 디카르복실산의 총 중량을 기준으로 200ppm 투입한 후, 210℃ 및 상압에서 부산물인 물의 95% 배출될 때까지 약 2시간 30분 동안 2차 에스테르화 반응을 진행하여 1500g/mol의 수평균 분자량을 갖는 예비 중합체를 제조하였다.

[0386] 제 3 단계: 축중합 반응시키는 단계

[0387] 상기 예비 중합체에 상기 예비 중합체 총 중량을 기준으로 5wt%의 상기 제조된 올리고머, 400ppm의 티타늄계 촉매인 테트라부틸티타네이트(Dupont, Tyzor TnBT 제품) 및 500ppm의 트리에틸렌포스페이트 안정제를 넣고 약 10분 동안 안정화시켰다. 이후, 상기 반응 혼합물을 250℃로 승온한 후, 0.5torr에서 4시간 동안 축중합 반응을 하여 55000g/mol의 수평균분자량을 갖는 중합체를 제조하였다.

[0388] 이후, 상기 중합체를 기준으로 상기 중합체를 기준으로 약 600ppm의 에폭시 글리시딜 실란이 상기 중합체에 첨가되었다. 이후, 상기 중합체는 약 240℃의 온도에서, 약 10분 동안 말단기 연장 반응이 진행되었다. 이후, 이를 5℃로 냉각한 후, 펠릿 커팅기로 커팅하여 생분해성 폴리에스테르 수지 펠릿을 얻었다.

[0389] 실시예 2 내지 5 및 비교예 1 및 2

[0390] 하기의 표 1에 나타낸 바와 같이, 아디프산, 테레프탈산, 셀룰로오스 나노크리스탈 및 내가수분해제의 함량이 달라진다. 상기 함량 및 상기 공정을 제외하고, 나머지 공정은 실시예 1을 실질적으로 참조하여 진행되었다.

[0391] 생분해성 폴리에스테르 시트의 제조

[0392] 두 장의 테프론시트를 준비한 뒤, 한 장의 테프론시트위에 스테인리스강(SUS) 틀(면적 12cmX12cm)을 위치시키고, 상기 제조한 폴리에스테르 수지 펠릿 약 7g을 스테인리스강(SUS) 틀(면적 12cmX12cm)에 넣은 뒤 다른 한 장의 테프론시트로 덮고, 약 25cmX25cm의 면크기를 가지는 핫 프레스(Hot Press, 제조사: 위드랩, 모델명: WL 1600SA)의 중앙에 위치시켰다. 이를, 약 210℃에서, 약 10Mpa의 압력 하에 약 3분간 유지한 후, 탈착하고, 이를 바로 약 20℃ 물에서 약 30초 동안 냉각한 후, 면적 약 10cmX10cm 및 두께 약 300 μ m의 생분해성 폴리에스테르 시트를 제조하였다.

[0393] 생분해성 폴리에스테르 필름의 제조

[0394] 상기 생분해성 폴리에스테르 수지 펠릿을 80℃에 5시간 동안 건조한 후, 블로운 필름 압출기(Blown Film Extrusion Line, 제조사: 유진 엔지니어링)를 이용하여 160℃에서 용융압출하여 두께가 50 μ m인 생분해성 폴리에스테르 필름을 제조하였다.

표 1

[0395]

구분	1,4-BDO (mol%)	TPA (mol%)	AA (mol%)	CNC (ppm)	금속염 (ppm)	내가수분해제 (ppm)
실시예 1	140	53	47	700	70	600
실시예 2	140	50	50		50	400
실시예 3	140	55	45		90	800
실시예 4	140	55	45	700	70	400
실시예 5	140	49	51	700	40	200
비교예 1	140	60	40			
비교예 2	140	40	60			

[0396] 평가예

[0397] 평가예 1: 평균 입경(D50) 및 표준편차

[0398] <방향족 디카르복실산의 평균 입경(D50) 및 표준편차>

[0399] 입자 크기 분포(PSD)에서 입도분석기 Microtrac S3500(Microtrac Inc)를 이용하여 하기 조건으로 방향족 디카르복실산(TPA 또는 DMT)의 평균 입경(D50) 및 표준편차(SD, Standard Deviation)를 구하였다:

[0400] 사용환경

[0401] - 온도: 10 내지 35℃, 습도: 90% RH, 비응축(non-condensing) maximum

[0402] - 구간별 평균입도 분포인 D50 및 SD를 측정하였다.

- [0403] 상기 표준편차는 분산의 제곱근을 의미하며, 소프트웨어를 이용하여 산출할수 있다.
- [0404] <나노 셀룰로오스의 입경>
- [0405] 나노 셀룰로오스에 대하여, Zetasizer Nano ZS(제조사: Marven)를 이용하여 25℃의 온도 및 175°의 측정앵글각도에서 동적 광산란(DLS)의 원리를 통해 입도 및 입도 편차를 측정하였다. 이 때, 0.5의 신뢰구간에서의 다분산지수(PdI)를 통해 도출된 피크(peak)의 값을 입경으로 측정하였다.
- [0406] 평가예 2: 가수분해도
- [0407] 실시예 및 비교예에서 제조된 생분해성 폴리에스테르 수지를 80℃의 물(100% RH)에 침지한 후, 수분해도 가속화 테스트를 실시하였다.
- [0408] 구체적으로 탈이온수(DI Water) 500mL에 실시예 및 비교예의 폴리에스테르 수지를 5g을 넣은 후, 물이 증발하지 않도록 마개로 차단하고 컨벡션(열풍) 오븐 80℃에서 수분해 가속화 테스트를 실시하였다. 생분해성 폴리에스테르 시트의 습도 환경은 물에 침지하기 때문에 100% RH에서 진행하는 것과 동일하다.
- [0409] 겔 투과 크로마토그래피(GPC)가 사용되어, 실시예 및 비교예의 폴리에스테르 수지에서, 일정 기간이 도과된 후 수평균 분자량이 측정되었다. 초기 수평균 분자량과 일정 기간 도과 후 수평균 분자량의 차이를 초기 수평균 분자량으로 나눈 값을 가수분해도로 도출하였다.
- [0410] 샘플 전처리 : PBAT chip 0.035mg을 THF 1.5 ml에 용해
- [0411] 측정 장치: waters 社 e2695
- [0412] 주입 속도(Flow rate): 1ml/min in THF
- [0413] 주입량: 50 μ l
- [0414] 컬럼 온도(Column Temp): 40℃
- [0415] 감지기(Detector): ELSD
- [0416] 컬럼(Column): Styragel Column HR 5E, HR4, HR2
- [0417] 평가예 3: 생분해도
- [0418] 실시예들 및 비교예들에서 제조된 생분해성 폴리에스테르 수지가 하기의 퇴비와 혼합되고, 온도 60℃, 습도 90%에서 생분해 가속화 테스트가 실시되었다.
- [0419] 상기 겔 투과 크로마토그래피(GPC)가 사용되어, 실시예 및 비교예의 폴리에스테르 수지에서, 일정 기간이 도과된 후 수평균 분자량이 측정되었다. 초기 수평균 분자량과 일정 기간 도과 후 수평균 분자량의 차이를 초기 수평균 분자량으로 나눈 값을 생분해도로 도출하였다.
- [0420] 퇴비
- [0421] 제조원 : 태흥 F&G
- [0422] 제품명 : 지생토 (부산물비료 1등급 퇴비)
- [0423] 퇴비구성성분 : 돈분 40wt%, 계분 15wt%, 톱밥37wt%, 제오라이트 5wt%, 미생물제제 3wt%
- [0424] 평가예 3 : 산가
- [0425] KOH 및 에탄올이 혼합되어, 0.02N KOH 용액이 제조되었다. 이후, 실시예들 및 비교예들에 따른 생분해성 수지 조성물 약 1g이 클로로포름에 용해되었다. 이후, 페놀프탈레인 시약을 기준으로, 상기 KOH 용액에 의해서, 상기 생분해성 수지 조성물 용액이 적정되어, 산가가 측정되었다.
- [0426] 산가 측정 장비 : Mettler toledo Titrator Excellence T5
- [0427] 평가예 4 : 철 및 실리콘 함량
- [0428] 실시예들 및 비교예들에서 제조된 생분해성 폴리에스테르 펠렛은 65wt%의 질산에 용해되고, ICP OES에 의해서, 철 및 실리콘 함량이 측정되었다.

[0429] 장치 : Agilent 社 5110 SVDV

[0430] 측정조건

[0431] RF power :1.2 KW

[0432] Nebulizer flow : 0.7 L/min

[0433] Plasma flow : 12 L/min

[0434] Aux flow :1 L/min

[0435] Read time : 5 s

표 3

구분	7일 분자 량 감소 율(%)	14일 분 자량 감 소율(%)	21일 분 자량 감 소율(%)	28일 분자 량 감소율(%)	42일 분자량 감소율(%)	63일 분자 량 감소율(%)
실시예 1	52	61	70	78	87	90
실시예 2	55	65	72	78	89	91
실시예 3	52	60	70	78	87	90
실시예 4	55	62	71	79	86	90
실시예 5	55	63	72	79	87	92
비교예 1	46	52	65	74	82	85
비교예 2	62	71	79	84	89	92

[0437] 하기의 표 4에 기재된 바와 같이, 가수분해도가 측정되었다.

표 4

구분	7일 분자 량 감소율(%)	14일 분 자량 감 소율(%)	21일 분 자량 감 소율(%)	28일 분자 량 감소율(%)	42일 분자량 감소율(%)	63일 분자량 감 소율(%)
실시예 1	47	87	94	95	97	97
실시예 2	57	89	94	96	97	97
실시예 3	47	87	94	95	96	97
실시예 4	51	88	94	96	97	97
실시예 5	58	89	94	96	97	97
비교예 1	45	86	93	95	96	96
비교예 2	65	90	95	97	97	97

[0439] 하기의 표 5에 기재된 바와 같이, 지방족 디카르복실산 당 생분해도가 도출되었다.

표 5

구분	산가(mg KOH/g)	가수분해도 당 생분해도
실시예 1	1.05	1.91
실시예 2	2.15	1.80
실시예 3	1.33	2.00
실시예 4	2.06	2.00
실시예 5	1.95	1.80
비교예 1	2.6	1.89
비교예 2	3.9	1.42

[0441] 하기의 표 6에서와 같이, 철 원소 및 실리콘 원소의 함량이 측정되었다.

표 6

구분	철 함량 (ppm)	실리콘 함량 (ppm)
실시예 1	15	35
실시예 2	8	36
실시예 3	16	61
실시예 4	8	23
실시예 5	6	22
비교예 1	미검출	미검출
비교예 2	미검출	미검출

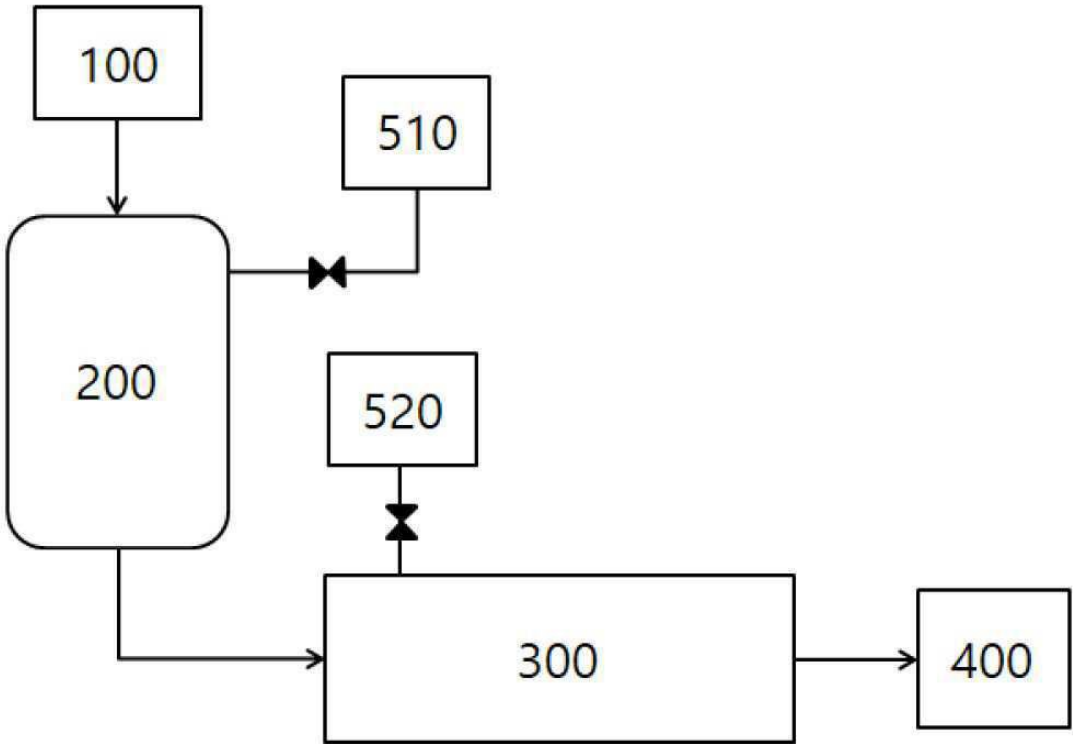
상기 표 2 내지 표 6에 기재된 바와 같이, 실시예들에 따른 생분해성 수지 조성물은 적절한 가수분해도, 적절한 생분해도 및 적절한 가수분해도 당 생분해도를 가질 수 있다. 즉, 실시예들에 따른 생분해성 수지 조성물은 낮은 초기 가수분해도를 가지면서, 높은 최종 생분해도를 가질 수 있다.

부호의 설명

- 슬러리 교반기 100
- 에스테르화 반응부 200
- 축중합 반응부 300
- 후 처리부 400
- 제 1 회수부 510
- 제 2 회수부 520

도면

도면1



도면2

