

(19)대한민국특허청(KR) (12) 등록특허공보(B1)

| | |
|---|--|
| (51) 。 Int. Cl. <i>C08L 67/04</i> (2006.01) <i>C08L 23/06</i> (2006.01) | (45) 공고일자 2006년09월13일 (11) 등록번호 10-0620471 (24) 등록일자 2006년08월29일 |
|---|--|

| | | | |
|-------------|-------------------|-------------|-----------------|
| (21) 출원번호 | 10-2004-7014231 | (65) 공개번호 | 10-2004-0095279 |
| (22) 출원일자 | 2004년09월10일 | (43) 공개일자 | 2004년11월12일 |
| 번역문 제출일자 | 2004년09월10일 | | |
| (86) 국제출원번호 | PCT/JP2003/003970 | (87) 국제공개번호 | WO 2003/082980 |
| 국제출원일자 | 2003년03월28일 | 국제공개일자 | 2003년10월09일 |

(30) 우선권주장 JP-P-2002-00094317 2002년03월29일 일본(JP)

(73) 특허권자 미쯔이가가꾸가부시끼가이샤
 일본국 도쿄도 미나토쿠 히가시심바시 1초메 5반 2고

 듀폰-미츠이 폴리케미칼 가부시끼가이샤
 일본 도쿄도 미나토쿠 히가시신바시 1초메 5반 2고(우편번호:105-7117)

(72) 발명자 오부찌,쇼지
 일본 299-0108 지바현 이찌하라시 지구사카이간 3 미쯔이가가꾸가부
 시끼가이샤 내

 마끼,노부유키
 일본 299-0125 지바현 이찌하라시 유슈다이니시 2-5

 다찌노,히토시
 일본 299-0128 지바현 이찌하라시 시이노끼다이 2-9-6

(74) 대리인 주성민
 위혜숙

심사관 : 김용

(54) 락트산계 수지 조성물

요약

본 발명은 락트산계 수지 (성분 (A)), 및 에틸렌-불포화 카르복실산 공중합체 (성분 (B)) 및(또는) 에틸렌-불포화 카르복실산 공중합체 이오노머 (성분 (C))를 포함하는 락트산계 수지 조성물을 제공한다. 락트산계 수지 조성물은 용융시 우수한 물성을 갖고 캐스팅 또는 압출 라미네이션을 통해 필름 및 라미네이트로 효율적으로 형성될 수 있다. 수지 조성물을 이용한 압출 라미네이션을 통해 얻은 페이퍼 라미네이트는 우수한 습기 장벽 특성을 갖고, 우수한 항균 능력, 우수한 생분해성 및 낮은 연소열의 잇점을 갖는다. 본 발명의 수지 조성물로부터 얻은 성형품은 충격 강도가 탁월하다는 특징을 갖는다.

색인어

락트산계 수지 조성물, 락트산, 성형품, 에틸렌-불포화 카르복실산, 공중합체

명세서

기술분야

본 발명은 락트산계 수지 조성물 및 그의 성형품, 및 이들의 제조 방법에 관한 것이다. 보다 명확하게는, 본 발명은 고도로 안전하고 사용후 잘 생분해되는 락트산계 수지 조성물, 상기 수지 조성물을 포함하는 페이퍼 라미네이트, 및 이들의 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

일반적으로, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌 테레프탈레이트 등의 수지는 페이퍼 라미네이트에서 사용된다. 그러나, 사용후 폐기될 때 이들은 폐기물 양을 증가시킬 것이다. 게다가, 이들은 자연 환경에서 거의 분해되지 않으므로 심지어 간척을 위해 폐기된 후에도 땅 속에 반영구적으로 남아있을 것이다. 더욱이, 일부 플라스틱 폐기물은 풍경 및 심지어 해양 유기체의 생활 환경을 파괴하는 점에서 추가로 문제가 된다.

이들 문제를 해결하기 위해, 근래 폴리히드록시카르복실산, 예컨대 폴리락트산, 및 지방족 폴리알코올과 지방족 폴리카르복실산으로부터 유도된 지방족 폴리에스테르가 생분해성 열가소성 중합체 수지로 개발되었다.

이들 중합체는 동물 체내에서 수개월 내지 1 년 내에 100 % 생분해될 수 있거나, 또는 토양 또는 해수 내에 젖은 상태로 유지했을 때 수주 내에 분해되기 시작하여 약 1년 내지 수년 내에 완전히 분해되는 것을 특징으로 하며, 이들의 분해 산물은 락트산 및 이산화탄소와 물로서 모두 인체에 무해하다.

특히, 폴리락트산은 그의 출발 물질인 L-락트산이 저렴한 대규모 발효를 통해 대량 생산되고 또한 중합체가 퇴비(compost)로 신속하게 분해되고 진균에 저항성이며 그를 함유하는 식료품이 악취와 변색을 거의 일으키지 않는다는 점에서 우수한 특성을 가지므로 폴리락트산의 사용은 확대될 것으로 기대된다.

하기 특허 문헌을 본원에서 참고한다.

JP-A-4-334448에서는 생분해성 복합 물질 및 그의 제조 방법에 관한 기술을 개시한다.

구체적으로, 개시된 기술의 복합 물질은 식물 섬유를 함유하는 기재의 표면을 폴리락트산 또는 그의 유도체로 코팅함으로써 제조된다. 이것은 내수성 및 내유성이 높으며 고도로 생분해성이고, 식료품용의 포장 및 패키징 페이퍼, 및 의료용의 포장 및 패키징 물질로 적합하다.

상기 복합 물질은 생분해성이며 생체적합성이고, 사용후 폐기될 때 토양 및 물 중의 미생물의 작용에 의해 자연적으로 생분해되어 자연 환경을 오염시키지 않는다. 이것은 식물 섬유를 함유하는 기재의 표면을 폴리락트산 또는 그의 유도체로 코팅함으로써 제조된다. 상기 기재는 본질적으로 각종 식물 섬유로 이루어진 물질로 형성된다. 기재는 예를 들어, 페이퍼 (예컨대, 우드프리 (woodfree) 페이퍼, 쇼지 (shoji) 페이퍼); 면, 마닐라삼 (Manila hemp) 등의 안 (yarn) 및 로프; 이들로 형성되는 용기, 그물 등을 포함한다.

본원에 사용하기 위한 폴리락트산은 폴리-D-락트산, 폴리-L-락트산 및 폴리-D,L-락트산을 포함하며, 이들의 유도체로는, 예를 들어 폴리락트산-글리콜산 공중합체 및 폴리락트산-글리세린 공중합체가 있다.

JP-A-8-290526에서는 알루미늄-생분해성 플라스틱 라미네이트에 관한 기술을 개시한다. 땅 속에 폐기될 때, 상기 라미네이트는 쉽게 생분해된다. 이는 알루미늄 물질과 분해시 산을 생성하는 생분해성 플라스틱의 라미네이트이다. 알루미늄 물질은 알루미늄 호일, 알루미늄 침적층 등을 포함한다. 생분해성 플라스틱은 필름, 접착제, 잉크 등의 임의의 형태일 수 있다. 분해시 산을 생성하는 생분해성 플라스틱은 3-히드록시부티르산-3-히드록시발레르산 공중합체, 지방족 디올과 지방족 디카르복실산과의 축합물, 락트산의 중합을 통해 제조된 폴리락트산 등을 포함한다. 이들 생분해성 플라스틱은 지방족 디카르복실산 또는 락트산과 같은 그의 출발 산을 생성한다. 산은 알루미늄 물질에 작용하여 이를 알루미늄 산화물로 전환시키며, 이렇게 하여 알루미늄 물질이 분해되어 사라진다.

그러나, 폴리락트산과 같은 락트산계 수지의 용융 장력은 낮고, 따라서 수지 용융물은 압출 라미네이션 성형에서 다이 홀을 통해 압출될 때 크게 네킹(necking)한다. 그 결과, 생산된 수지 라미네이트의 가장자리는 심하게 변동되고 라미네이트는 종종 감기가 어렵다. 또한, 수지를 갖는 얇은 라미네이트는 생산되는 동안 종종 잘라지고 깨져서 안전한 생산이 불가능하다.

더욱이, 생산된 페이퍼 라미네이트의 수지층의 두께 변동이 크고, 보통의 성형기에서 보통의 성형 조건 하에, 횡방향으로 실질적으로 균일한 라미네이트의 폭은 전체 라미네이트 폭의 약 80 내지 85 %이다.

폴리락트산에 과산화물을 첨가하는 것이 일반적으로 알려진 수지의 용융 장력을 증가시키는 방법이다. 이는 압출 펠렛화(pelletization) 또는 압출 성형 동안 중합체를 가교결합시키기 위한 것이다(JP-A-10-501560).

상기 방법은 중합체의 용융 장력을 증가시키는데 확실히 효과적이지만, 하기하는 바와 같은 많은 산업적인 문제를 갖는다.

- (1) 중합체는 많이 가교결합되어 겔을 형성하고, 그로 형성된 필름은 많은 어안(fish eyes)을 갖게 되어 상업적인 가치가 없다.
- (2) 반응은 제어하기 어렵고, 의도하는 가교결합된 산물을 얻기 위한 방법의 재현성은 양호하지 않다.
- (3) 과산화물은 이를 안전하게 취급하기 위한 부가적인 장비를 필요로 한다.

한편, JP-A-2001-12305호에서는 압출 라미네이션을 위해 일반적으로 사용되는 폴리에틸렌 또는 폴리프로필렌과 같은 폴리올레핀, 및 미생물-분해성 열가소성물질 또는 폴리락트산의 혼합물을 개시한다.

그러나, 혼합물의 길보기 용융 장력이 증가하여도, 혼합물은 하기에 언급하는 것과 같은 문제점을 갖는다.

- (1) 균일한 성형품을 얻는 것이 불가능하다.
- (2) 층간 박리에 의해 필름의 열밀봉 강도가 극도로 감소된다.
- (3) 층간 박리에 의해 성형품의 충격 강도가 극도로 감소된다.

상기한 바와 같이, 당업계의 현 상황에서 통상의 압출 라미네이션을 통해 폴리락트산의 라미네이트를 얻는 것은 실질적으로 불가능하다.

발명의 상세한 설명

본 발명의 목적은 폴리락트산에 고유한 항균 능력 및 생분해성을 감소시키지 않으면서, (1) 압출 라미네이션을 통해 성형품을 효율적으로 형성할 수 있는 락트산계 수지 조성물; (2) 락트산계 수지 조성물의 페이퍼 라미네이트; 및 (3) 페이퍼 라미네이트의 제조 방법을 제공하기 위한 것이다.

본 발명자들은 락트산계 수지와 상용성이고 그와 혼합되어 가열시 용융될 때 수지의 용융 장력을 크게 증가시키는 능력을 갖는 특수한 중합체에 관하여 면밀하게 연구하였으며, 그 결과, 특정 중합체가 상기 언급한 목적을 만족시킬 수 있음을 발견하기에 이르렀다. 상기한 발견에 기초하여 본 발명을 완성하였다.

구체적으로, 본 발명은

- [1] 락트산계 수지 (성분 (A)), 및 에틸렌-불포화 카르복실산 공중합체 (성분 (B)) 및(또는) 에틸렌-불포화 카르복실산 공중합체 이오노머 (성분 (C))를 포함하는 락트산계 수지 조성물,
- [2] [1]항의 락트산계 수지 조성물로 형성된 성형품,
- [3] [1]항의 락트산계 수지 조성물로 형성된 단층 필름,

[4] [1]항의 락트산계 수지 조성물로 형성된 층을 함유하는 라미네이트,

[5] [1]항의 락트산계 수지 조성물로 형성된 층 및 페이퍼층을 함유하는 페이퍼 라미네이트,

[6] 락트산계 수지 (성분 (A))를 에틸렌-불포화 카르복실산 공중합체 (성분 (B)) 및(또는) 에틸렌-불포화 카르복실산 공중합체 이오노머 (성분 (C))와 혼합한 후, 생성된 락트산계 수지 조성물을 페이퍼층 상에 용융 압출시켜 수지층 및 페이퍼층을 포함하는 페이퍼 라미네이트를 제조하는 단계를 포함하는, 페이퍼 라미네이트의 제조 방법

을 특징으로 한다.

<바람직한 실시태양의 설명>

본 발명을 이하에서 상세히 설명한다.

[락트산계 수지]:

본 발명에서 사용하기 위한 락트산계 수지는 락트산 성분의 함량이 중합을 위한 모노머 중량을 기준으로 50 중량% 이상인 중합체를 의미하는 것으로 의도된다. 그의 구체적인 예를 하기에 언급한다.

- (1) 폴리락트산;
- (2) 락트산과 임의의 다른 지방족 히드록시카르복실산과의 공중합체;
- (3) 락트산, 지방족 폴리알코올 및 지방족 다염기산 (polybasic acid)의 공중합체;
- (4) 임의의 필요한 방식으로 혼합된 (1) 내지 (3)의 혼합물;
- (5) 상기 (1) 내지 (4) 중 임의의 것과 폴리에스테르와의 혼합물.

본 발명에 사용하기 위한 락트산은 L-락트산, D-락트산, DL-락트산, 이들의 혼합물 및 락타이드, 즉, 락트산의 시클릭 다이머를 포함한다. 특히, L-락트산 및 D-락트산을 혼합하여 폴리락트산을 제조하는 경우, 생성되는 폴리락트산 내의 L-락트산 또는 D-락트산 중 하나의 함량이 75 중량% 이상인 것이 바람직하다.

[락트산계 수지의 제조 방법]:

구체적으로 한정되지는 않지만, 본 발명에 사용하기 위한 락트산계 수지는 예를 들어 아래 방법 중 임의의 방법에 따라 제조될 수 있다:

- (1) 락트산, 또는 락트산과 지방족 히드록시카르복실산의 혼합물은 탈수와 함께 직접 중축합된다 (예를 들어, USP 5,310,865 참조).
- (2) 락트산의 시클릭 다이머 (락타이드)는 고리 절단과 함께 용융 중합된다 (예를 들어, USP 2,758,987 참조).
- (3) 락트산 또는 지방족 히드록시카르복실산의 시클릭 다이머, 예를 들어, 락타이드 또는 글리콜라이드는 축매의 존재 하에 고리 열림과 함께 ϵ -카프로락톤과 용융 중합된다 (예를 들어, 미국 특허 제4,057,537호 참조).
- (4) 락트산, 지방족 디올 및 지방족 이염기산의 혼합물은 탈수와 함께 직접 중축합된다 (예를 들어, 미국 특허 제5,428,126호 참조).
- (5) 폴리락트산은 유기 용매의 존재 하에 지방족 디올 및 지방족 이염기산의 중합체와 축합된다 (예를 들어, 유럽 특허 출원 제0712880A2호 참조).

(6) 락트산은 촉매의 존재 하에 탈수와 함께 중축합되어 폴리에스테르를 제공하며, 이는 적어도 공정의 일부에서 고체상 중합이 된다.

필요한 경우, 중합체 수지는 소량의 지방족 폴리알코올, 예컨대 트리메틸올프로판 또는 글리세린, 지방족 다염기산, 예컨대 부탄-테트라카르복실산, 또는 폴리올, 예컨대 다당체와 공중합될 수 있거나, 또는 증가된 분자량을 갖도록 결합제 (중합체 사슬 신장제), 예컨대 디이소시아네이트 화합물로 처리될 수 있다.

[폴리에스테르]:

본원에서 언급되는 폴리에스테르는 이하에 언급되는 것과 같은 지방족 히드록시카르복실산, 지방족 디올 및 지방족 이염기산의 각종 혼합물로부터 제조된 지방족 폴리에스테르, 및 방향족 폴리에스테르와 지방족 폴리카르복실산 또는 지방족 폴리알코올과 같은 성분과의 공중합을 통해 제조된 방향족 폴리에스테르를 포함한다.

지방족 폴리에스테르는, 예를 들어 폴리락트산, 폴리에틸렌 숙시네이트, 폴리부틸렌 숙시네이트, 폴리부틸렌 숙시네이트 아디페이트, 폴리히드록시부티르산, 폴리히드록시발레르산, β -히드록시부티르산 및 β -히드록시발레르산의 공중합체, 폴리카프로락톤 등을 포함한다. 생분해성 방향족 폴리에스테르는, 예를 들어 폴리에틸렌 테레프탈레이트 (PET)계 또는 폴리부틸렌 테레프탈레이트 (PBT)계, 개질 PET 및 개질 PBT를 포함한다.

폴리부틸렌 숙시네이트, 폴리부틸렌 숙시네이트 아디페이트 (상표명 Bionole, 쇼와 폴리머 (Showa Polymer)), 폴리카프로락톤 (상표명 Placel, 다이셀 (Daicel)), 개질 PET (상표명 Biomax (등록상표), 듀폰 (DuPont)) 및 개질 PBT (상표명 Ecoflex, 바스프 (BASF))가 쉽게 입수가 가능하고 저렴하기 때문에 특히 바람직하다.

이들 폴리에스테르는 연장된 중합체 사슬을 갖도록 결합제, 예컨대 디이소시아네이트로 처리될 수 있거나, 또는 소량의 지방족 폴리알코올, 예컨대 트리메틸올프로판 또는 글리세린, 지방족 다염기산, 예컨대 부탄-테트라카르복실산, 또는 폴리알코올, 예컨대 다당체와 공중합될 수 있다.

또한, 본 발명에서, 생분해성의 폴리에스테르가 본 발명의 목적으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 연화제로서 첨가될 수 있다.

구체적으로 한정되지는 않지만, 폴리에스테르는 임의의 방법, 예를 들어 PET, PBT 또는 폴리락트산을 제조하기 위한 것과 동일한 방식으로 제조될 수 있다.

[지방족 히드록시카르복실산]:

본 발명에 사용하기 위한 지방족 히드록시카르복실산의 구체적인 예는 글리콜산, 락트산, 3-히드록시부티르산, 4-히드록시부티르산, 3-히드록시발레르산, 4-히드록시발레르산, 6-히드록시카프로산 등이다. 지방족 히드록시카르복실산의 시클릭 에스테르, 예를 들어 글리콜라이드, 글리콜산의 다이머 및 ϵ -카프로락톤, 6-히드록시카프로산의 시클릭 에스테르도 또한 사용가능하다. 이들 중 하나 이상이 본원에서 단독으로 또는 혼합되어 사용될 수 있다.

[지방족 디알코올]:

본 발명에 사용하기 위한 지방족 디올의 구체적인 예는 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 폴리에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 1,3-부탄디올, 1,4-부탄디올, 3-메틸-1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 1,9-노난디올, 네오펜틸 글리콜, 폴리테트라메틸렌 글리콜, 1,4-시클로헥산디메탄올, 1,4-벤젠디메탄올 등이다. 이들 중 하나 이상이 본원에서 단독으로 또는 혼합되어 사용될 수 있다.

[지방족 이염기산]:

본 발명에 사용하기 위한 지방족 이염기산의 구체적인 예는 옥살산, 글루타르산, 아디프산, 피멜산, 수베르산, 아젤라산, 세바스산, 운데칸-2산, 도데칸-2산, 페닐숙신산, 1,4-페닐렌-디아세트산 등이다. 이들 중 하나 이상이 본원에서 단독으로 또는 혼합되어 사용될 수 있다.

[락트산계 수지 및 폴리에스테르의 분자량]:

본 발명에 사용하기 위한 락트산계 수지 및 폴리에스테르는 실질적으로 성형가능한 한 중량-평균 분자량 (M_w) 및 분자량 분포의 면에서 구체적으로 한정되지 않는다. 특히, 본 발명에 사용하기 위한 락트산계 수지 및 폴리에스테르의 중량-평균 분자량은 중합체가 실질적으로 만족스러운 기계적 특성을 갖는 한 구체적으로 한정되지 않는다. 일반적으로, 중량-평균 분자량 (M_w)은 바람직하게는 30,000 내지 1,000,000, 보다 바람직하게는 50,000 내지 750,000, 가장 바람직하게는 80,000 내지 500,000이다. 수지의 중량-평균 분자량 (M_w)이 30,000보다 작으면, 수지 조성물의 성형품의 기계적 특성이 만족스럽지 않을 수 있고, 1,000,000보다 크면, 수지의 용융 점도가 너무 높을 수 있으며 수지는 취급하기 어렵고 제조하는 것이 비경제적일 수 있다.

[락트산계 수지의 바람직한 실시태양]:

락트산계 수지의 하나의 바람직한 실시태양은 폴리락트산 수지이다.

폴리락트산 수지의 하나의 바람직한 예는 미쓰이 케미칼 (Mitsui Chemical)의 폴리락트산 수지인 LACEA (상표명)이다.

LACEA 브랜드는, 예를 들어 H-100, H-400, H-440, H-360, H-280, 100J, H-100E, M-151S Q04, M151S Q52 등을 포함한다.

[에틸렌-불포화 카르복실산 공중합체 및 그의 이오노머] :

본 발명에 사용하기 위한 에틸렌-불포화 카르복실산 공중합체 또는 그의 이오노머의 불포화 카르복실산 단위 함량은 바람직하게는 2 내지 25 중량%, 보다 바람직하게는 5 내지 20 중량%이다. 카르복실산 단위 함량이 상기한 범위보다 작으면, 공중합체 또는 그의 이오노머는 폴리락트산과 비상용성일 수 있고, 상기 범위보다 더 크면, 공중합체 또는 그의 이오노머는 제조하기가 매우 어렵고 그의 상기한 결합이 현저해질 수 있다.

공중합체 또는 그의 이오노머의 불포화 카르복실산 성분의 예는 아크릴산, 메타크릴산, 에타크릴산, 푸마르산, 말레산, 모노메틸 말레에이트, 모노에틸 말레에이트, 말레산 무수물 등이다. 아크릴산 및 메타크릴산이 특히 바람직하다.

락트산계 수지와 상용성을 잃지 않으면서, 공중합체는 에틸렌을 제외한 임의의 다른 불포화 모노머 및 불포화 카르복실산과 추가로 공중합될 수 있지만, 공중합체의 추가의 불포화 모노머 함량은 바람직하게는 20 중량% 이하이다.

추가의 불포화 모노머의 예는 비닐 에스테르, 예컨대 비닐 아세테이트, 비닐 프로피오네이트; 및 메틸 (메트)아크릴레이트, 에틸 (메트)아크릴레이트, 이소프로필 (메트)아크릴레이트, n-부틸 (메트)아크릴레이트, 이소부틸 (메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실 (메트)아크릴레이트 등이다. 본원에서 언급되는 (메트)아크릴산은 아크릴산 또는 메타크릴산을 의미한다.

본 발명에 사용하기 위한 에틸렌-불포화 카르복실산 공중합체 이오노머에서, 0 내지 90 몰%, 바람직하게는 20 내지 80 몰%의 카르복실기는 금속 이온으로 중화된다. 금속 이온으로는, 2가 금속, 예컨대 아연, 마그네슘 및 칼슘이 바람직하다. 아연이 보다 바람직하다.

[에틸렌-불포화 카르복실산 공중합체의 바람직한 실시태양]:

에틸렌-불포화 카르복실산 공중합체의 하나의 바람직한 실시태양은 에틸렌-메타크릴산 공중합체인 NUCREL (상표명, 미쓰이 듀폰 폴리케미칼 (Mitsui DuPont Polychemical) 제조)이다.

NUCREL 브랜드는, 예를 들어 AN4214C, N0903HC, N0908C, N410, N1035, N1050H, N1108C, N1110H, N1207C, N1214, N1525, N1560, N0200H, AN4311, AN4213C, N035C 등을 포함한다.

[에틸렌-불포화 카르복실산 공중합체 이오노머의 바람직한 실시태양] :

에틸렌-불포화 카르복실산 공중합체 이오노머의 하나의 바람직한 실시태양은 HIMILAN (상표명, 미쓰이 듀폰 폴리케미칼의 이오노머 수지)이다.

HIMILAN 브랜드는, 예를 들어 1554, 1554W, 1555, 1557, 1601, 1605, 1650, 1652, 1652 SR, 1652 SB, 1702, 1705, 1706, 1707, 1855, 1856 등을 포함한다.

[에틸렌-불포화 카르복실산 공중합체 또는 그의 이오노머의 제조 방법]:

본 발명에 사용하기 위한 에틸렌-불포화 카르복실산 공중합체는 에틸렌, 불포화 카르복실산 및 임의로 임의의 다른 불포화 모노머의 고압 라디칼 중합 방식의 공중합을 통해 얻을 수 있다. 그의 이오노머는 에틸렌-불포화 카르복실산 공중합체의 통상의 방식의 중화를 통해 얻을 수 있다.

[락트산계 수지 조성물]:

락트산계 수지 대 에틸렌-불포화 카르복실산 공중합체 또는 그의 이오노머의 블렌드 비는 구체적으로 한정되지 않는다. 바람직하게는 수지 조성물에서, 락트산계 수지의 양은 1 내지 99 중량%이고, 에틸렌-불포화 카르복실산 공중합체 또는 그의 이오노머의 양은 1 내지 99 중량%이다. 특히 락트산계 수지의 항균 능력, 우수한 생분해성 또는 낮은 연소열의 잇점을 기초로 사용하기 위해, 락트산계 수지의 양은 50 내지 99 중량%, 바람직하게는 60 내지 98 중량%, 보다 바람직하게는 75 내지 95 중량%이고, 에틸렌-불포화 카르복실산 공중합체 또는 그의 이오노머의 양은 1 내지 50 중량%, 바람직하게는 2 내지 40 중량%, 보다 바람직하게는 5 내지 25 중량%이다. 에틸렌-불포화 카르복실산 공중합체 또는 그의 이오노머의 양이 50 중량%보다 많으면, 수지 조성물은 내부의 락트산계 수지의 항균 능력, 우수한 생분해성 또는 낮은 연소열의 잇점을 상실할 수 있다.

본 발명에서 락트산계 수지에 첨가되는 에틸렌-불포화 카르복실산 공중합체 또는 그의 이오노머의 효과는 가열시 수지의 용융 장력을 증가시키고, 수지 조성물의 성형시에 성형 안정성 및 생산성을 증진시키며, 또한 얻어진 수지 성형품의 수증기 장벽 특성을 증가시키는 것을 포함한다.

[락트산계 수지 조성물의 제조 방법]:

본 발명의 락트산계 수지 조성물은 임의의 공지된 방법으로 제조할 수 있으며, 이를 위해 임의의 공지된 기계가 사용가능하다. 예를 들어, 임의의 혼합기, 예컨대 혼련기 (kneader), 단축 또는 다축 압출기, 텀블러 (tumbler) 또는 헨셀 (Henschel) 혼합기를 사용할 수 있다. 특히 바람직하게는, 조성물은 단축 또는 2축 압출기와 같은 혼련 장치에서 용융 혼련 (melt-kneading)을 통해 제조된다. 수지 조성물의 보다 우수한 성형성을 위해 출발 성분을 미리 잘 건조시키는 것이 중요하다.

락트산계 수지 조성물은 그의 형태와 크기의 면에서 구체적으로 한정되지 않는다. 예를 들어, 수지 조성물은 분말, 펠렛, 막대 (rods) 등의 임의의 형태로 존재할 수 있다.

[첨가제]:

본 발명의 락트산계 수지 조성물은 그의 목적 (예를 들어, 수지 조성물 또는 그의 성형품의 성형성, 2차 가공성, 분해성, 인장 강도, 내열성, 저장 안정성 및 내후성을 증진시키기 위한 목적)에 따라 각종 첨가제를 함유할 수 있다. 첨가제는 예를 들어 가소화제, 향산화제, UV 흡수제, 열 안정화제, 방염제, 내부 이형제, 무기 첨가제, 정전방지제, 표면 습윤성 증진제, 소각 보조제, 안료, 윤활제, 천연 물질 등을 포함한다. 첨가제의 양은 그 종류와 목적에 따라 변한다. 일반적으로, 첨가제의 양은 바람직하게는 0.05 내지 5 중량%이다.

예를 들어, 무기 첨가제 또는 윤활제 (예를 들어, 지방족 카르복실산 아미드)는 수지 조성물의 필름 또는 시트로의 인플레이션 (inflation) 성형 또는 T-다이 압출 성형에서 차단 저항성 (blocking resistance) 및 활주성을 증진시키기 위해 수지 조성물에 첨가될 수 있다.

무기 첨가제는, 예를 들어 실리카, 탄산칼슘, 활석, 카올린, 카올리나이트, 산화티탄, 산화아연 등을 포함한다. 실리카 및 탄산칼슘이 특히 바람직하다. 이들 중 하나 이상이 본원에서 단독으로 또는 혼합되어 사용될 수 있다.

유기 첨가제는, 예를 들어 전분 및 그의 유도체, 셀룰로스 및 그의 유도체, 펄프 및 그의 유도체, 페이퍼 및 그의 유도체, 밀가루, 콩비지, 밀기울, 야자열매 껍질, 커피 찌꺼기, 단백질 등을 포함한다. 이들 중 하나 이상이 본원에서 단독으로 또는 조합되어 사용될 수 있다.

[성형품 및 그의 제조 방법]:

본 발명의 락트산계 수지 조성물의 한가지 잇점은 임의의 공지된 성형 방법을 적용한다는 점이다. 구체적으로 한정되지 않지만, 그의 성형품은, 예를 들어 필름, 시트, 모노필라멘트, 멀티필라멘트, 예컨대 섬유 및 부직물, 인젝션 (injection) 성형, 블로우 성형, 라미네이트, 포움, 열성형품 (thermoforming), 예컨대 진공 성형품 등을 포함한다.

임의의 공지된 성형 방법에서 제조가능한 것을 비롯한, 본 발명의 락트산계 수지 조성물의 성형품은 형태, 크기, 두께, 디자인 등의 면에서 구체적으로 한정되지 않는다. 본 발명의 성형품은 충격 강도가 탁월한 특징을 갖는다.

그의 성형품을 제조하기 위해, 예를 들어 인젝션 성형, 블로우 성형 (인젝션 스트레치 (stretch) 블로우 성형, 압출 스트레치 블로우 성형, 직접 블로우 성형), 벌룬 (balloon) 성형, 인플레이션 성형, 동시압출, 캘린더링 (calendering), 고온 프레스싱, 용매 캐스팅, (스트레치) 압출 성형, 페이퍼 또는 알루미늄을 이용하는 압출 라미네이션, 외형 (contour) 압출 성형, 열성형, 예컨대 진공 (또는 압력하) 성형, 용융 방사 (모노필라멘트 또는 멀티필라멘트의 경우 스펀-본딩 또는 멜트-블로잉), 스플릿 얀 (split yarn) 성형, 포움 성형, 예컨대 압출 포우밍 (foaming) 또는 인몰드 (in-mold) 포우밍, 압축 성형 등을 포함한 임의의 모든 성형 방법이 본 발명의 락트산계 수지 조성물에 적용될 수 있다.

본 발명의 락트산계 수지 조성물의 용융 장력은 비교적 커서, 수지 조성물은 블로우 성형 (압출 스트레치 블로우 성형, 직접 블로우 성형), 벌룬 성형, 인플레이션 성형, 동시압출, 캘린더링, 압출 성형, 압출 라미네이션, 외형 압출 성형, 압출 포움 성형 등에 적합하다.

[페이퍼 라미네이트의 제조 방법]:

본 발명의 락트산계 수지 조성물의 라미네이트, 예를 들어 페이퍼 라미네이트를 제조하기 위해 사용되는 압출 라미네이션 장치는 본질적으로 수지를 용융-혼련하기 위한 압출기, 수지 용융물을 그로부터 압출시키기 위해 압출기에 연결된 T-다이, 압출된 용융 수지를 페이퍼 기재 상에 라미네이션하기 위한 라미네이트 롤, 및 형성된 라미네이트를 권취하기 위한 와인더 (winder)를 포함한다.

본 발명의 수지 조성물은 폴리에틸렌과 같은 다른 대중적 수지를 페이퍼 상에 압출 라미네이션하는 경우의 보통의 수지 온도에 비교할 때 비교적 저온에서도 높은 접착 강도로 페이퍼에 잘 부착하는 특징을 갖는다. 따라서, 그를 이용한 라미네이션에서, 수지 온도는 바람직하게는 180 °C 내지 300 °C이다. 본 발명의 수지 조성물의 층 두께는 라미네이트의 용도에 따라 변할 수 있다. 일반적으로, 층 두께는 바람직하게는 5 내지 200 μm , 보다 바람직하게는 10 내지 100 μm 이다.

본 발명의 수지 조성물은 우수한 성형성을 갖고, 따라서 하기 언급하는 실시예에서 명백해지는 바와 같이 10 μm 이상의 두께로 안정하게 성형할 수 있다.

[페이퍼 기재]:

페이퍼 라미네이트용 페이퍼 기재는 지금까지 포장 및 패키징 산업 분야에서 일반적으로 사용되는 임의의 모든 종류의 페이퍼일 수 있다. 구체적으로, 크라프트지, 시밀리 (simili), 롤 페이퍼, 미디엄-듀티 (medium-duty) 페이퍼, 보드, 글라진지 (glassine paper), 양피지, 아트지 (art paper), 가로결 (cross-grain) 페이퍼, 골판지용 페이퍼, 다른 평판지 (plate paper) 등을 포함한다. 페이퍼 기재의 기본 중량 (JISP-8124)은 그의 품질에 따라 변한다. 일반적으로, 기본 중량은 바람직하게는 10 내지 1000 g/m^2 , 보다 바람직하게는 30 내지 700 g/m^2 이다.

[페이퍼 기재의 표면 처리]:

본 발명에 사용하기 위한 페이퍼 기재는 접착성을 증진시키기 위해 임의의 공지된 방식으로 표면 처리될 수 있다. 예를 들어, 용융 수지 필름으로 코팅되는 그의 표면을 코로나 방전을 통해 예비처리할 수 있다. 필요한 경우, 이를 공지의 앵커 (anchor)-코팅제로 예비처리할 수 있다.

[수지 성형품의 용도]:

본 발명의 락트산계 수지 조성물의 성형품은 병, 필름, 시트, 중공관, 라미네이트, 진공 (또는 압력) 형성 용기, (모노, 멀티) 필라멘트, 부직물, 포움, 및 포장 및 패키징 산업, 농업, 토목 및 수산업 분야에서 사용하기 위한 이들의 이차-작업 용품에 사용가능하다.

예를 들어, 포장 및 패키징 산업 분야에서의 용도로, 쇼핑백, 페이퍼 라미네이트 백, 수축 필름, 비디오 및 오디오용 자기 테이프 카세트용 포장 및 패키징 필름, 가요성 디스크용 포장 및 패키징 필름, 플레이트 제조용 필름, 포장 및 패키징 밴드, 접착 테이프, 테이프, 안, 도시락, 조리 식품용 용기, 식품 및 과자용 패키징 필름, 식품용 포장 필름, 화장품 및 방향제용 포장 필름, 기저귀, 생리대, 의료용 포장 필름, 제약용 포장 필름, 경직 어깨 또는 엄좌의 수술용 외부 제제용 포장 필름, 및 식품, 가전제품, 의료 장비, 의약품, 화장품용의 기타 각종 포장 및 패키징 필름 등이 언급된다.

예를 들어, 농업, 토목 및 수산업 분야에서의 용도로, 농업 및 원예용 필름, 농화학품용 포장 필름, 온실용 필름, 비료 백, 육종용 포트, 방수 시트, 샌드백, 건설용 필름, 잡초 방지용 시트, 테이프 또는 얇으로 형성된 초목 네트 (vegetation net) 등이 언급된다. 추가로, 수지 조성물은 쓰레기 봉투, 퇴비 백 등으로 사용가능하며, 그 적용 분야는 광범위하다.

실시에

본 발명은 하기 실시예를 참조하여 보다 상세히 설명되지만, 본 발명은 실시예로 제한되는 것이 아니며 그 기술적 범위를 벗어나지 않으면서 필요한 방식으로 변화 또는 변경될 수 있다.

제조예 1:

400 kg의 L-락타이드, 0.04 kg의 옥탄산주석 (stannous octanoate) 및 0.12 kg의 라우릴 알코올을 교반기가 장치된 두꺼운 벽 원통형 스테인레스 중합 반응기 내에 넣고, 2 시간 동안 진공에서 탈기시켰다. 질소 기체로 퍼징시키고, 생성된 혼합물을 교반하면서 10 mmHg 하에 200 °C에서 2 시간 동안 가열하였다.

반응 후, 폴리락트산의 용융물을 저변부의 배출구에서 취하여, 공기 중에서 냉각시키고, 펠렛화제 (pelletizer)로 절단하였다. 이렇게 얻어진 폴리락트산의 양은 340 kg (수율 85 %)이고, 중합체의 중량 평균 분자량 (Mw)은 138,000이었다.

제조예 2:

100 kg의 90 % L-락트산 및 450 g의 주석 분말을 딥-스타크 (Dien-Stark) 트랩이 장치된 반응기에 넣고, 교반하면서 50 mmHg 하에 150 °C에서 3 시간 동안 가열하면서 물을 증류시킨 다음, 올리고머화를 위해 이를 30 mmHg 하에 150 °C에서 2 시간 동안 추가로 교반하였다. 올리고머에 210 kg의 디페닐 에테르를 첨가하고 공비 탈수를 위해 35 mmHg 하에 150 °C에서 반응시켰다. 증류된 물 및 용매를 딥-스타크 트랩에서 분리하여 용매만 반응기로 돌려보냈다. 2 시간 후, 반응기로 돌려보내는 유기 용매는 반응기로 돌려보내기 전에 46 kg의 분자체 (Molecular Sieve) 3A로 충전된 칼럼을 통해 통과시켰다. 상기 조건에서 17 mmHg 하에 130 °C에서 20 시간 동안 계속 반응시켜 중량 평균 분자량 (Mw)이 150,000인 폴리락트산의 용액을 얻었다. 여기에 440 kg의 탈수 디페닐 에테르를 첨가하여 용액을 희석시킨 다음 40 °C로 냉각시키고, 침전된 결정을 여과하여 수거하였다. 여기에 120 kg의 0.5 N HCl 및 120 kg의 에탄올을 첨가하고 이를 35 °C에서 1 시간 동안 교반한 다음 여과하였다. 이를 50 mmHg 하에 60 °C에서 건조시켜, 61 kg (수율 85 %)의 폴리락트산 분말을 얻었다.

분말을 압출기에서 용융시키고 폴리락트산의 펠렛으로 펠렛화시켰다. 중합체의 중량 평균 분자량 (Mw)은 147,000이었다.

제조예 3:

폴리부틸렌 숙시네이트의 제조

293.0 kg의 디페닐 에테르 및 2.02 kg의 주석 금속을 50.5 kg의 1,4-부탄디올 및 66.5 kg의 숙신산에 첨가하고, 올리고머화를 위해 교반하면서 140 mmHg 하에 130 °C에서 7 시간 동안 가열하면서 물을 시스템으로부터 증류시켰다. 딥-스타크 트랩을 반응기에 설치하고, 올리고머를 공비 탈수를 위해 30 mmHg 하에 140 °C에서 8 시간 동안 추가로 가열하였다. 이어서, 증류된 용매를 분자체관을 통해 통과시킨 후 반응기로 돌려보내도록 40 kg의 분자체 3A가 충전된 관을 설치하고, 이를 17 mmHg 하에 130 °C에서 49 시간 동안 추가로 교반하였다. 반응물 덩어리를 600 l의 클로로포름에 용해시키고, 재침전을 위해 4 kl의 아세톤에 부었다. 이를 HCl의 이소프로필 알코올 (IPA) 용액 (HCl 농도 0.7 중량%)으로 0.5 시간 동안 슬러지화시킨 다음 여과하였다. 생성된 케이크를 IPA로 세척한 다음 감압 하에 60 °C에서 6 시간 동안 건조시켜 폴리부틸렌 숙시네이트 (PSB)를 얻었다. 중합체의 중량 평균 분자량 (Mw)은 140,000이고 그의 수율은 92 %이었다.

제조예 4:

폴리히드록시카프로산의 제조

6-히드록시카프로산을 락트산 대신 사용한 것을 제외하고는 제조예 2에서와 동일한 방식으로 폴리히드록시카프로산 (중량 평균 분자량 (Mw), 150,000; 수율, 90 %)을 얻었다.

실시에 및 비교예의 샘플의 중량 평균 분자량 (Mw) 및 다른 물성을 하기 언급한 방법에 따라 측정하였다.

(1) 중량 평균 분자량 (Mw):

표준품 폴리스티렌을 기준으로 겔 투과 크로마토그래피 (GPC)를 통해 측정함. 칼럼 온도는 40 °C이다. 용출액은 클로로포름이다.

(2) 기계적 강도 (라미네이트의 강도, 탄성 (가요성) 및 신장률):

JIS K-6732에 따라 측정함.

(3) 폴딩 내구성 (Folding endurance):

JIS P-8115에 따라 측정함.

(4) 광택도 :

수가 테스트 인스트루먼트 (Suga Test Instruments)의 디지털 광택도 측정기를 사용하여 JIS P-8142에 따라 측정함.

(5) 수증기 투과도 :

JIS Z-0208에 따라 측정함.

(6) 층간 접착 강도:

수지층을 90°의 박리각에서 페이퍼 기재로부터 박리시킨다 (T-박리). 박리 속도는 300 mm/분이고, 시험 샘플의 폭은 15 mm이다. 이렇게 측정된 박리 강도는 수지층과 페이퍼 기재 사이의 접착 강도를 나타낸다.

(7) 열밀봉 (HS) 강도:

동일한 샘플 2조각을 수지층이 서로 마주보도록 하여 소정의 온도에서 0.2 MPa의 압력 하에 1 초간 한쪽면을 가열함으로써 열밀봉시켰다. 밀봉된 조각들을 90°의 박리각에서 서로로부터 박리시킨다 (T-박리). 박리 속도는 300 mm/분이고, 샘플의 폭은 15 mm이다. 이렇게 측정된 박리 강도는 샘플의 열밀봉 강도를 나타낸다. 시험 조각은 시험할 페이퍼 라미네이트의 중심부에서 샘플링한다.

(8) 고온접착 (Hot-tack; HT) 강도:

동일한 샘플 2조각을 수지층이 서로 마주보도록 하여 소정의 온도에서 0.28 MPa의 압력 하에 1 초간 양쪽면을 가열함으로써 열밀봉시켰다. 즉시, 밀봉된 조각들을 90°의 박리각에서 서로로부터 박리시켰다 (T-박리). 박리 속도는 1000 mm/분이고, 샘플의 폭은 25 mm이다. 밀봉 후 0.187 초에서 측정된 박리 강도는 샘플의 고온접착 강도를 나타낸다. 시험 조각은 시험할 페이퍼 라미네이트의 중심부에서 샘플링한다.

(9) 표면 평활도 (smoothness):

수지 표면의 표면 평활도를 JIS P-8119에 따라 측정하였다.

(10) Izod 충격 강도

락트산계 수지 조성물의 압출 성형에 의해 얻은 ASTM 시험 조각의 Izod 충격 강도를 ASTM-D256에 따라 측정하였다.

실시에 1:

80 중량부의 제조예 1에서 얻은 폴리락트산 및 20 중량부의 에틸렌-메타크릴산 공중합체 이오노머 (메타크릴산 함량 10 중량%, 아연 양이온을 이용한 중화도 73 % 및 190 °C에서의 용융 지수 1.0 g/10분)를 열기로 예비건조시킨 다음 혼합하였다. 생성된 혼합물을 30 mmφ 2축 압출기에서 180 °C의 예정 원통 온도에서 용융 혼련하고, 락트산계 수지 조성물의 펠렛으로 펠렛화하였다. 이렇게 얻은 락트산계 수지 조성물의 190 °C에서의 용융 장력은 18 mN이고, 신장률은 540 배이고, 용융 지수는 7.7 g/10분이었다. 추가로, Izod 충격 강도는 32 J/m이었다.

펠렛을 80 °C에서 10 시간 동안 더 건조시킨 다음, 코트행어 (coathanger) T-다이 (폭 460 mm 및 립 천공 (lip aperture) 0.8 mm)가 장치된 40 mmφ 압출기를 통해 210 °C의 수지 온도 및 27 m/분의 권취 (take-up) 속도에서 OPET 기재 상에 압출시켜 단층 캐스트 필름을 제조하였다. 본 단계에서의 작업 조건에 있어서, 가장자리 변동은 보이지 않았고 수지 펠렛의 필름 형성 작업성은 우수하였다. 이렇게 얻은 단층 캐스트 필름의 평균 두께는 37 μm이고, ±2 μm의 두께 정확도 범위 내의 필름의 유효폭은 98 %이었다.

실시에 2 및 3:

권취 속도를 55 m/분 또는 90 m/분으로 변화시킨 것을 제외하고는 실시예 1에서와 동일한 방식으로 락트산계 수지 조성물의 단층 캐스트 필름을 제조하였다. 필름의 평균 두께는 21 및 13 μm이고; ±1 μm의 두께 정확도 범위 내의 각 필름의 유효폭은 97 % 및 93 %이었다.

비교예 1 내지 3:

수지로서 제조예 1에서 얻은 폴리락트산만 사용하고 권취 속도가 27, 55 또는 90 m/분인 것을 제외하고는 실시예 1 내지 3에서와 동일한 방식으로 폴리락트산의 단층 캐스트 필름을 제조하였다. 본 단계에서의 작업 조건에 있어서, 가장자리 변동이 현저하였고 양쪽 면 상의 가장자리는 부분적으로 둥글게 말렸다.

특히, 권취 속도가 90 m/분이었을 때, 가장자리 변동이 너무 크며 필름은 형성될 수 없었다. 27 또는 55 m/분의 속도에서 권취된 폴리락트산 단층 캐스트 필름의 평균 두께는 30 및 20 μm이고; ±5 μm의 두께 정확도 범위 내의 각 필름의 유효폭은 65 % 및 82 %이었다. 이들 필름의 두께는 균일하지 않았다. 제조예 1에서 얻은 폴리락트산의 190 °C에서의 용융 지수는 7.7 g/10분이었다. 그러나, 중합체의 용융시 장력이 너무 낮아서 중합체의 용융 장력 및 신장률은 측정할 수 없었다. Izod 충격 강도는 26 J/m이었다.

실시에 4:

락트산계 수지 조성물을 OPET 상이 아니라 코로나 처리된 크라프트지 (중량 50 g/m²) 상에 압출시킨 것을 제외하고는 실시예 1에서와 동일한 방식으로 페이퍼 라미네이트를 제조하였다. 페이퍼 라미네이트의 수지층의 두께는 37 ±2 μm이었다. 실시예 1에서와 같이, 수지 조성물의 필름 형성 작업성은 우수하고, ±2 μm의 두께 정확도 범위 내의 수지층의 유효폭은 97 %이었다. 여기서 얻은 페이퍼 라미네이트의 층간 접착 강도, 열밀봉 강도, 고온접착 강도, 기계적 강도, 폴딩 내구성, 표면 평활도, 광택값 및 수증기 투과도의 데이터를 표 1에 나타낸다.

실시에 5:

페이퍼 라미네이트를 권취 속도를 55 m/분으로 변화시킨 것을 제외하고는 실시예 4에서와 동일한 방식으로 제조하였다. 페이퍼 라미네이트의 수지층의 두께는 21 ±1 μm이었다. 실시예 2에서와 같이, 수지 조성물의 필름 형성 작업성은 우수하고, ±1 μm의 두께 정확도 범위 내의 수지층의 유효폭은 95 %이었다. 여기서 얻은 페이퍼 라미네이트의 층간 접착 강도, 열밀봉 강도, 고온접착 강도, 기계적 강도, 폴딩 내구성, 표면 평활도, 광택값 및 수증기 투과도의 데이터를 표 1에 나타낸다.

비교예 4 및 5:

제조예 1에서 얻은 폴리락트산만을 사용한 것을 제외하고는 실시예 4 및 5에서와 동일한 방식으로 페이퍼 라미네이트를 제조하였다. 페이퍼 라미네이트의 수지층의 두께는 $30 \pm 5 \mu\text{m}$ 또는 $20 \pm 5 \mu\text{m}$ 이었다. 본 단계에서의 작업 조건에 있어서, 수지층에서 가장자리 변동은 현저하였고, 수지층의 양쪽 면상의 가장자리가 말렸기 때문에, 수지층은 아래 언급하는 바와 같이 중심부에서 페이퍼 기재에 거의 부착하지 않았다. $\pm 5 \mu\text{m}$ 의 두께 정확도 범위 내의 각 필름의 유효폭은 66 % 및 81 %이었다. 여기서 얻은 페이퍼 라미네이트의 층간 접착 강도, 열밀봉 (HS) 강도, 고온접착 (HT) 강도, 기계적 강도, 폴딩 내구성, 표면 평활도, 광택값 및 수증기 투과도의 데이터를 표 1에 나타낸다.

실시예 6:

2축 압출기를 사용하여, 60 부의 제조예 1의 폴리락트산 및 40 부의 제조예 3의 폴리부틸렌 숙시네이트를 190 내지 210 °C의 수지 온도에서 압출시키고 펠렛화하였다. 생성된 펠렛을 80 °C에서 4 시간 동안 건조시켜 폴리락트산 및 폴리부틸렌 숙시네이트의 락트산계 수지를 얻었다. 85 중량%의 락트산계 수지 및 15 중량%의 에틸렌-메타크릴산 공중합체 이오노머 (메타크릴산 함량 10 중량%, 아연 양이온을 사용한 중화도 73 % 및 190 °C에서의 용융 지수 1.0 g/10분)를 열기로 예비건조시킨 다음 혼합하였다. 생성된 혼합물을 30 mmφ 2축 압출기에서 180 °C의 예정 원통 온도에서 용융 혼련하고, 락트산계 수지 조성물의 펠렛으로 펠렛화하였다. 이렇게 얻은 락트산계 수지 조성물의 190 °C에서의 용융 장력은 19 mN이고, 신장률은 500 배이고, 용융 지수는 7.3 g/10분이었다. 펠렛을 80 °C에서 10 시간 동안 추가 건조시킨 다음, 코트웨어 T-다이 (폭 460 mm 및 립 천공 0.8 mm)가 장치된 40 mmφ 압출기를 통해 210 °C의 수지 온도 및 90 m/분의 권취 속도에서 OPET 기재 상에 압출시켜 단층 캐스트 필름을 제조하였다. 본 단계에서의 작업 조건에 있어서, 가장자리 변동은 보이지 않았고, 수지 펠렛의 필름 형성 작업성은 우수하였다. 이렇게 얻은 단층 캐스트 필름의 평균 두께는 35 μm 이고, $\pm 2 \mu\text{m}$ 의 두께 정확도 범위 내의 필름의 유효폭은 97 %이었다.

실시예 7:

Bionolle #3001 (폴리부틸렌 숙시네이트 아디페이트의 상표명, 쇼와 폴리머)을 폴리부틸렌 숙시네이트 대신 사용한 것을 제외하고는 실시예 6에서와 동일한 방식으로 단층 캐스트 필름을 제조하였다. 락트산계 수지 조성물의 190 °C에서의 용융 장력은 22 mN이고, 신장률은 570 배이고, 용융 지수는 5.5 g/10분이었다.

단층 캐스트 필름을 형성하는데 있어서의 작업 조건에 있어서, 가장자리 변동은 보이지 않았고 수지 펠렛의 필름 형성 작업성은 우수하였다. 단층 캐스트 필름의 평균 두께는 35 μm 이고, $\pm 2 \mu\text{m}$ 의 두께 정확도 범위 내의 필름의 유효폭은 99 %이었다.

실시예 8:

제조예 4의 폴리히드록시카프로산을 폴리부틸렌 숙시네이트 대신 사용한 것을 제외하고는 실시예 6에서와 동일한 방식으로 단층 캐스트 필름을 제조하였다. 락트산계 수지 조성물의 190 °C에서의 용융 장력은 18 mN이고, 신장률은 500 배이고, 용융 지수는 6.5 g/10분이었다.

단층 캐스트 필름을 형성하는데 있어서의 작업 조건에 있어서, 가장자리 변동은 보이지 않았고 수지 펠렛의 필름 형성 작업성은 우수하였다. 단층 캐스트 필름의 평균 두께는 33 μm 이고, $\pm 2 \mu\text{m}$ 의 두께 정확도 범위 내의 필름의 유효폭은 96 %이었다.

실시예 9:

Celgreen PH-7 (폴리카프로락톤의 상표명, 다이셀)을 폴리부틸렌 숙시네이트 대신 사용한 것을 제외하고는 실시예 6에서와 동일한 방식으로 단층 캐스트 필름을 제조하였다. 락트산계 수지 조성물의 190 °C에서의 용융 장력은 22 mN이고, 신장률은 570 배이고, 용융 지수는 5.5 g/10분이었다.

단층 캐스트 필름을 형성하는데 있어서의 작업 조건에 있어서, 가장자리 변동은 보이지 않았고 수지 펠렛의 필름 형성 작업성은 우수하였다. 단층 캐스트 필름의 평균 두께는 33 μm 이고, $\pm 2 \mu\text{m}$ 의 두께 정확도 범위 내의 필름의 유효폭은 95 %이었다.

실시예 10:

Ecoflex (개질 PBT의 상표명, BASF)를 폴리부틸렌 숙시네이트 대신 사용한 것을 제외하고는 실시예 6에서와 동일한 방식으로 단층 캐스트 필름을 제조하였다. 단층 캐스트 필름을 형성하는데 있어서의 작업 조건에 있어서, 가장자리 변동은 보이지 않았고 수지 펠렛의 필름 형성 작업성은 우수하였다. 단층 캐스트 필름의 평균 두께는 33 μm 이고, $\pm 2 \mu\text{m}$ 의 두께 정확도 범위 내의 필름의 유효폭은 99 %이었다.

[표 1]

| | 실시예 | | 비교예 | |
|---|------------------|------------------|------------------|------------------|
| | 4 | 5 | 4 | 5 |
| 층간 접착 강도 (N/15 mm) | 중심 0.6 엣지 0.8 | 중심 0.3 엣지 0.6 | 중심 0.1 엣지 0.9 | 중심 0.1 엣지 0.8 |
| HS 강도 (N/15 mm) | | | | |
| 90 °C | 0.3 | 0.4 | 0.1 | 0.5 |
| 110 °C | 3.2 | 4.1 | 1.4 | 2.5 |
| 120 °C | 4.2 | 5.5 | 2.9 | 2.9 |
| HT 강도 (N/25 mm) | | | | |
| 80 °C | 2.6 | 측정되지 않음 | 2.1 | 측정되지 않음 |
| 90 °C | 3.3 | | 2.6 | |
| 100 °C | 2.8 | | 2.3 | |
| 기계적 강도 (MD/TD) (MPa) | 55/25 | 55/15 | 55/25 | 55/20 |
| 폴딩 내구성(MD/TD) (MPa) | 1100/300 | 1100/250 | 1250/250 | 1280/230 |
| 표면 평활도 (초) | 105 | 100 | 150 | 150 |
| 광택값 (%) | 48 | 45 | 85 | 86 |
| 수증기 투과도 ($\text{g}/\text{m}^2/\text{일}$) | 100 | 170 | 190 | 320 |
| 주: (1) 기계적 강도는 파단시 기준이다. (2) MD는 기계 방향이고, TD는 횡방향이다. | | | | |

실시예 11

80 중량부의 제조예 2에서 얻은 폴리락트산 및 20 중량부의 에틸렌-메타크릴산 공중합체 이오노머 (메타크릴산 함량 10 중량%, 아연 양이온을 이용한 중화도 73 %, 및 190 °C에서의 용융 지수 1.0 g/10분)를 열기로 예비건조시킨 다음 혼합하였다. 생성된 혼합물을 30 mm ϕ 2축 압출기에서 180 °C의 예정 원통 온도에서 용융 혼련하고, 락트산계 수지 조성물의 펠렛으로 펠렛화하였다.

펠렛을 80 °C에서 10 시간 동안 추가 건조시킨 다음, 직렬 다기관형 T-다이 (폭 500 mm 및 립 천공 0.8 mm)가 장치된 65 mm ϕ 압출기를 통해 코로나 처리된 크라프트지 (중량 50 g/m^2) 상에 230 °C의 수지 온도 및 80 m/분의 권취 속도에서 압출시켜 수지층의 두께가 30 μm 및 20 μm 인 페이퍼 라미네이트를 제조하였다. 여기서 얻은 페이퍼 라미네이트의 층간 접착 강도, 열밀봉 (HS) 강도, 고온접착 (HT) 강도의 데이터를 표 2에 나타낸다.

비교예 6

80 중량부의 제조예 2에서 얻은 폴리락트산 및 20 중량부의 에틸렌-에틸 아크릴레이트 공중합체 (에틸 아크릴레이트 함량 10 중량% 및 190 °C에서의 용융 지수 25 g/10분)를 열기로 예비건조시킨 다음 혼합하였다. 생성된 혼합물을 30 mm ϕ 2축 압출기에서 180 °C의 예정 원통 온도에서 용융 혼련하고, 락트산계 수지 조성물의 펠렛으로 펠렛화하였다. 얻어진 락트산계 수지 조성물의 용융 특성을 측정했을 때, 불량한 상용성 때문에 데이터의 분산(scattering)이 발생하였다. 락트산계 수지 조성물의 190 °C에서의 용융 장력은 6 내지 22 mN이고, 신장률은 7000 배 이상이며, 신뢰성있는 데이터는 얻어지지 않았다. 용융 지수는 14 g/10분이었다. 추가로, Izod 충격 시험에서, 층간 박리가 시험 조각에서 발생하였기 때문에 신뢰성있는 데이터를 얻을 수 없었다.

비교예 7

저밀도 폴리에틸렌 (밀도 923 kg/m³ 및 190 ℃에서의 용융 지수 3.7 g/10분)만을 사용하고 수지 온도는 320 ℃이고 권취 속도는 80 m/분인 것을 제외하고는 실시예 11에서와 동일한 방식으로 페이퍼 라미네이트를 제조하였다. 페이퍼 라미네이트의 수지층의 두께는 30 μm 및 20 μm이었다. 여기서 얻은 페이퍼 라미네이트의 층간 접착 강도, 열밀봉 (HS) 강도, 고온접착 (HT) 강도의 데이터를 표 2에 나타낸다.

[표 2]

| | 실시예 11 | | 비교예 7 | |
|-----------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| | 30 μm | 20 μm | 30 μm | 20 μm |
| 층간 접착 강도 (N/15 mm) | 중심 0.9 엣지 0.9 | 중심 0.8 엣지 0.8 | 중심 0.9 엣지 0.9 | 중심 0.8 엣지 0.8 |
| HS 강도 (N/15 mm) | 측정되지 않음 | | | |
| 110 ℃ | | 7.6 | 0 | 0 |
| 120 ℃ | | 9.3 | 1.1 | 1.9 |
| 130 ℃ | | 9.5 | 7.9 | 7.5 |
| 140 ℃ | | 10.5 | 9.1 | 7.4 |
| HT 강도 (N/25 mm) | | | | |
| 80 ℃ | 1.8 | 2.5 | 0.8 | 0.3 |
| 90 ℃ | 4.4 | 2.7 | 0 | 0.1 |
| 100 ℃ | 5.8 | 3.2 | 0 | 1.0 |
| 110 ℃ | 5.9 | 3.4 | 0.1 | 1.4 |

<발명의 효과>

바람직한 실시태양을 참조하여 상기에서 상세히 설명한 바와 같이, 본 발명의 락트산계 수지 조성물은 용융시 우수한 물성을 갖고 캐스팅 또는 압출 라미네이션을 통해 필름 및 라미네이트로 효율적으로 형성될 수 있다. 수지 조성물을 이용한 압출 라미네이션을 통해 얻은 페이퍼 라미네이트는 우수한 습기 장벽 특성을 갖고, 우수한 항균 능력, 우수한 생분해성 및 낮은 연소열의 잇점을 갖는다. 본 발명의 락트산계 수지 조성물로부터 얻은 성형품은 충격 강도가 탁월하다는 특징을 갖는다. 또한, 본 발명의 락트산계 수지 조성물로 형성된 필름 및 시트는 우수한 저온 열 밀봉성 및 고온접착 밀봉성을 갖고, 수지 조성물은 밀봉제로서 잘 작용한다. 따라서, 본 발명의 락트산계 수지 조성물은 광범위한 용도의 각종 물질, 예를 들어 식품, 음료, 가전제품, 의약품 및 화장품용 포장 및 패키징 물질, 농업, 토목 및 건축에서 사용하기 위한 물질 및 퇴비용 물질 등에 적합하다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

락트산계 수지 (성분 (A)) 50 내지 99 중량%, 및 에틸렌-불포화 카르복실산 공중합체 (성분 (B)) 및(또는) 에틸렌-불포화 카르복실산 공중합체 이오노머 (성분 (C)) 1 내지 50 중량%를 포함하는 락트산계 수지 조성물.

청구항 2.

제1항에 따른 락트산계 조성물로 형성된 성형품.

청구항 3.

제1항에 따른 락트산계 수지 조성물로 형성된 단층 필름.

청구항 4.

제1항에 따른 락트산계 수지 조성물로 형성된 층을 함유하는 라미네이트.

청구항 5.

제1항에 따른 락트산계 수지 조성물로 형성된 층 및 페이퍼층을 함유하는 페이퍼 라미네이트.

청구항 6.

락트산계 수지 (성분 (A))를 에틸렌-불포화 카르복실산 공중합체 (성분 (B)) 및(또는) 에틸렌-불포화 카르복실산 공중합체 이오노머 (성분 (C))와 혼합한 후, 생성된 락트산계 수지 조성물을 페이퍼층 상에 용융 압출시켜 수지층 및 페이퍼층을 포함하는 페이퍼 라미네이트를 제조하는 단계를 포함하는, 페이퍼 라미네이트의 제조 방법.