

**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>  
D21H 19/28

(11) 공개번호 특2001-0012917  
(43) 공개일자 2001년02월26일

(21) 출원번호	10-1999-7010885	(87) 국제공개번호	WO 1998/53141
(22) 출원일자	1999년11월23일	(87) 국제공개일자	1998년11월26일
번역문제출일자	1999년11월23일		
(86) 국제출원번호	PCT/US1998/10385		
(86) 국제출원출원일자	1998년05월22일		
(81) 지정국	AP ARIPO특허 : 가나 감비아 케냐 레소토 말라위 수단 스와질랜드 우간다 짐바브웨		
	EA 유라시아특허 : 아르메니아 아제르바이잔 벨라루스 키르기즈 카자흐스탄 몰도바 러시아 타지키스탄 투르크메니스탄		
	EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 사이프러스 독일 덴마크 스페인 핀란드 프랑스 영국 그리스 아일랜드 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투갈 스웨덴		
	OA OAPI특허 : 부르키나파소 베냉 중앙아프리카 콩고 코트디부아르 카메룬 가봉 기네 말리 모리타니 니제르 세네갈 차드 토고		
	국내특허 : 알바니아 아르메니아 오스트리아 오스트레일리아 아제르바이잔 보스니아-헤르체고비나 바베이도스 불가리아 브라질 벨라루스 캐나다 스위스 중국 쿠바 체코 독일 덴마크 에스토니아 스페인 핀란드 영국 그루지야 가나 감비아 기네비소 헝가리 인도네시아 이스라엘 아이슬란드 일본 케냐 키르기즈 북한 대한민국 카자흐스탄 세인트루시아 스리랑카 라이베리아 레소토 리투아니아 룩셈부르크 라트비아 몰도바 마다가스카르 마케도니아 몽고 말라위 멕시코 노르웨이 뉴질랜드 폴란드 포르투갈 루마니아 러시아 수단 스웨덴 싱가포르 슬로베니아 슬로바키아 시에라리온 타지키스탄 투르크메니스탄 터키 트리니다드토바고 우크라이나 우간다 우즈베키스탄		
(30) 우선권주장	08/862,612 1997년05월23일 미국(US)		
(71) 출원인	카르길, 인코포레이티드 패트릭 알 그루버		
	미국, 미네소타 55391-2399, 미니아 폴리스, 우편사서함 5624 맥킨티로드 15407		
(72) 발명자	낸저로니, 제임스프랜시스		
	미국, 펜실바니아 18901, 도일스타운, 채터스클 16		
	하트만, 마크에이치.		
	미국, 미네소타 55343, 미네통카, 사니벨드라이브 5474		
	이웬, 매튜엘.		
	미국, 미네소타 55423, 리치필드, 토마스애비뉴사우스 6311		
	리안, 크리스토퍼옴.		
	미국, 미네소타 55369, 매플그로브, 쿼우드레인노스 9186		
	콜스테드, 제프리, 제이.		
	미국, 미네소타 55391, 웨이자타, 링거로드 16122		
	맥커시, 케빈, 티.		
	미국, 미네소타 55420, 블루밍턴, 퍼스트애비뉴사우스 8412		
(74) 대리인	이후동, 이정훈, 이은경		

**심사청구 : 없음**

**(54) 폴리락티드 코팅지**

**요약**

종이층과 고분자층을 포함하는 코팅지제품에 있어서, 고분자층은 Mz/Mn비가 약 6을 초과하는 폴리락티드 고분자조성물을 포함한다. 고분자조성물은 용융시 약 2를 초과하는 용융유동지수에 대하여 약 1.25를 초과하는 주형팽창도를 나타낸다. 고분자 락티드조성물, 고분자조성물의 제조방법 또한 코팅지제품과 이것으로 제조한 물품도 설명한다.

## 대표도

## 도1

## 명세서

## 기술분야

본 발명은 종이코팅기술에 관계한다. 분해성 고분자 특히 폴리락티드 고분자조성물을 함유한 코팅지 및 이 코팅지로 제조된 제품에 관계된 기술, 방법 및 재료는 널리 알려져있다.

## 배경기술

근래에 들어, 필요한 기질이나 제품으로 전환될 수 있는 바람직한 분해성 고분자에 관심이 모아지고 있다. 이러한 관심은 대부분 단량체로서 락트산이나 락티드 중합반응의 결과물을 포함하는 고분자에 대한 것이다. 예를들어, Gruber et al.의 미국특허 5,142,023와 5,475,080 또한 미국특허 5,359,026과 5,594,095를 참조한다. 미국특허 제5,142,023호; 제5,338,822호; 제5,475,080호; 또한 제5,594,095호 등은 본 출원인 카르길 인코포레이티드의 것이다 (미니애폴리스, 미네소타주). 카르길 인코포레이티드는 본 출원의 권리자이다.

기타 락트산이나 락티드의 고분자에 관한 공지문헌으로서, Sinclair et al 의 국제공보 제W094/06856호 (1994년 3월 31일 공고), 제W092/04413호(1992년 3월 19일 공고) 또한 제W090/01521호(1990년 2월 22일 공고) 등이 있다.

고분자물질 혹은 왁스 코팅재로 피복한 종이는 지질강도, 내수성, 광택성 혹은 차단성 등의 성질이 향상 되기 때문에 바람직하다. 폴리프로필렌은 종이코팅공정에서 사용하는 일반적인 고분자이다. (Film Extrusion Manual, TAPPI Press, 1992, ISBN: 0-89852-250-1 참조)

지난 10여년간 셀룰로오스섬유 원료의 부족에 비추어서, 펄프재생 및 펄프재생시 회수되는 셀룰로오스섬유의 재사용이 가속화되어왔다. 전형적인 펄프재생공정은 종이를 기계적으로 휘젓는 것이다. 대체로 펄프재생환경에는 물, 열, 또는 산성액 혹은 알칼리성 용액 같은 다른 거친조건 등이 포함된다. 코팅지 펄프재생시 발생하는 문제는 펄프재생공정에서 유리되는 코팅물질의 폐기 혹은 회수이다. 더욱더, 폴리에틸렌 같은 고분자로 코팅한 종이는 폴리에틸렌이 펄프재생공정 조건에서 쉽게 파괴되지 않으므로 펄프재생이 용이하지않다는 것이다.

"펄프재생가능한" 코팅물을 개발하였다. 이것은 종이코팅재로서 적절한 성질을 가지며 펄프재생조건에서 용해 혹은 분산되기 쉬운 것이다. 용액이나 분산액에서, 상기 재료는 스크린을 통과하여 다른 여과단계를 거치게되며 폐수를 완전배출한 뒤 펄프재생단계로 보내진다. 이들 코팅물은 널리 사용해왔으나 다수의 문제점이 있었다. 코팅물은 투명하지않거나 광택성이 없다. 일부는 물에대한 감수성이 과대하다.

재생 혹은 재생불가한 코팅물에 관련하여 폐기문제도 심각하다. 펄프재생공정에서 회수된 코팅물의 경우, 매립지에 폐기하는 회수재료에서 가치있는 물질을 발견하기 어렵다. 펄프재생공정에서 필터와 스크린을 통과한 코팅물의 경우, 이들물질은 폐수속에 끝까지 남아있으며 폐수처리장치에 문제를 일으키기도 한다.

폴리락티드 고분자는 종이제품의 피복에 사용해왔다. 미국특허 5,475,080을 참조한다. 폴리락티드 고분자들은 종이에서 분리한 경우 혼합될 수 있는 장점이 있다. 이와 별도로, 코팅된 전체제품을 혼합할 수도 있다. 생분해성 포장재에 대한 요구조건을 만족하기 위해 또한 락티드 고분자처리장치를 최적화하는 방법도 제안되었다. Gruber et al.(U.S. Pate. No. 5,142,023)에서는 기존의 석유화학기초 고분자를 대체하기에 적합한 물성을 가진 락트산으로부터 최적의 순도를 갖는 락티드고분자를 제조하는 연속방법을 발표한다.

일반적으로, Gruber et al.이 발표한 방법을 활용하는 고분자 제조업체는 초기물질 단량체를 고분자 비이드 혹은 기타 펠릿이나 분말형제품으로 전환시킨다. 이러한 형태의 고분자는 그후 최종사용자에게 판매 되고, 이 사용자는 압출, 취입성형, 주조필름, 성형필름, 열성형, 사출성형 혹은 섬유방적처리등을 통해 상기 고분자를 승온에서 원하는 목적제품으로 제작한다. 상술한 방법들은 통상 용융처리법이라고 한다. Gruber et al. 이 발표한 처리방법에 의해 제조된 고분자는 비이드, 수지, 분말 혹은 기타 반제품 형태의 고체로 시판하고 있으며 이들을 통칭하여 고분자수지라고 한다.

## 발명의 상세한 설명

본 발명은 코팅된 종이제품을 제공한다. 코팅된 종이제품은 종이층과 고분자층을 포함한다. 고분자층은 Mz 대 Mn 비가 6보다 큰 폴리락티드 고분자조성물을 포함한다. 바람직한 실시형태에서, 폴리락티드 고분자는 폴리락티드 고분자를 알킬퍼옥시드와 합성하여 제조한 퍼옥시드 변형 폴리락티드고분자이다. 고분자층은 용융유동지수 2 초과시의 주형팽창도(die swell)가 1.25보다 큰 용융 폴리락티드 고분자조성물로 제조할 수 있다.

본 발명은 또한 종이 코팅방법도 제공한다. 이 방법은 (a) 결정도 10J/g 초과인 펠릿을 함유한 폴리락티드 고분자를 제공하고, (b) 펠릿을 용융하여 용융유동지수 2초과시의 주형팽창도가 1.25보다 큰 용융 폴리락티드 고분자조성물을 제공하고, (c) 용융 폴리락티드 고분자조성물을 기질상에 압출피복하여 코팅기질을 제공하는 단계들을 포함한다.

본 발명은 또한 폴리락티드 고분자조성물과 이것의 제조방법에도 관계한다. 일반적으로, 폴리락티드 고분자조성물은 폴리에틸렌을 함유한 코팅지제조에 통상 사용되는 종래의 종이코팅장치에서 처리될 수 있는

므로 "피복용 폴리락티드"이라고도 한다. 바람직한 피복용 폴리락티드 제조방법은 선형 혹은 점도변형 폴리락티드의 퍼옥시드 변형에 따른다. 고분자등급 폴리락티드를 특징화하는 바람직한 형태는  $M_z$  대  $M_n$  비율이 6을 초과하고, 또한 용융시 용융유동지수가 2를 초과할 때의 주형팽창도가 1.4보다 큰 고분자조성물이다.

코팅지제품을 함유하는 제품 역시 본 발명에 속한다. 상기제품에는 상자, 컵, 접시, 보울, 버터 및 마가린 포장지, 동물먹이주머니 혹은 상자, 버거포장지 및 고기포장지, 접이식 식품용기, 액체포장용기, 액체포장용 접이식 카톤팩이나 종이주머니 등이 포함된다. 본 발명에 따른 코팅된 종이제품의 장점은 GRAS이므로 식품에 접촉해도 좋다는 점이다. 더욱더, 폴리락티드 고분자 코팅물은 접착제없이 사용할 수 있도록 하는 열밀봉효과를 나타낸다는 장점을 갖는다. 또한, 코팅물을 이용하면 바람직한 내윤활성 및 차단성을 제공할 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

- 도 1은 본 발명의 원리에 따른 코팅된 종이제품의 단면도.
- 도 2는 본 발명의 원리에 따른 코팅된 종이제품의 또다른 실시형태의 단면도.
- 도 3은 본 발명의 원리에 따른 코팅된 종이제품의 또다른 실시형태의 단면도.
- 도 4는 본 발명의 원리에 따른 바람직한 고분자변형과 종이코팅공정의 개략적인 모습을 도시한다.
- 도 5는 본 발명의 압출피복공정의 개략도.
- 도 6은 본 발명의 슬롯피복공정의 개략도.
- 도 7은 폴리락티드 고분자의 주형팽창도와 용융유동지수간 관계를 나타내는 그래프이다.
- 도 8은 폴리락티드 고분자의 넥인(neck-in)과 주형팽창도간 관계를 나타내는 그래프이다.
- 도 9는 폴리락티드 고분자의 주형팽창도와  $M_z/M_n$ 간 관계를 나타내는 그래프이다.
- 도 10은 본 발명에 따른 폴리락티드 고분자 코팅물을 함유한 종이컵의 사시도.

### 실시예

본 발명은 종이코팅기술 및 코팅지와 이 코팅지로 제조한 소요제품을 제공함에 있어서 상기 기술이 이용되는 방법에 관계한다. 특히, 본 발명은 폴리락티드 고분자조성물로 제조한 코팅층을 갖는 코팅지를 제조하고 또한 이것을 사용하여 원하는 특성을 제공하는 것에 관계한다.

출원인은 폴리락티드고분자의 용융안정도, 용융탄성, 또한 용융점도를 제어하면 폴리락티드로 종이를 피복할 수 있도록 종래의 종이코팅장치를 개조할 수 있음을 발견하였다. 종래의 종이코팅장치에서 처리할 수 있도록 변형 혹은 변경한 폴리락티드 고분자조성물은 여기서 "코팅용 폴리락티드"라고 한다. 이는 통상적인 종이코팅장치에서 쉽게 처리할 수 없는 일반적인 선형 폴리락티드 고분자조성물을 제외하는 것을 의미한다.

폴리락티드 용융안정성은 분자량감소, 락티드재형성 및 황색화 등을 포함한 다수의 상태를 일컫는다. 일반적으로, 고분자의 락티드 혹은 락트산농도를 평형값 이하로 감소시키는 기술, 촉매농도감소나 촉매제거, 또한 촉매비활성화제 공급 등으로 락티드재형성을 감소시킬 수 있다. 이 기술은 미국특허 5,475,080 특히 칼럼7-8 및 14-15에서 설명한 내용을 참조한다. 또한 안정화제는 락티드재형성 및 황색화 현상을 장시간에 걸쳐 감소시키기 위해 첨가한다. 타르타르산이 락티드 재형성 감소에 유용한 것으로 밝혀졌으며 인산염 안정화제는 장시간 황색화현상에 유리한 것으로 나타났다. 고분자를 건조시키면 분자량감소에 도움이 된다.

용융탄성도는 통상의 압출코팅장치에서 폴리락티드 고분자조성물을 이용하는 능력에 관한 것으로써 이 조성물을 우수한 종이접착력을 얻기에 필요한 고온 및 고속에서 최소넥인을 갖는 박막코팅물로 인발하여 뽑아낸다. 폴리에틸렌 코팅조작과 관련하여 용융탄성도의 요건은 이미 공지된 바와 같다. (Michael, Raj S., "저밀도폴리에틸렌 코팅력에 대한 분자량분포의 영향", Vol.77, No.6, Tappi Journal 1994, pages 188-192 참조) 폴리락티드 고분자조성물의 용융탄성도는 사슬엉킴도에 고나계한다. 폴리락티드 고분자의 사슬엉킴 혹은 분자상호반응의 개선기술은 미국특허 5,594,095에서 설명한 바와 같다.

용융점도는 가압하에서 용융고분자의 용융력 측정척도이다. 본 발명에 있어서 용융유동지수로 측정되는 용융점도는 용융고분자가 종이면에 접촉되고 또한 원하는 양만큼 처리할 수 있게하는 값이다. 일반적으로, 용융점도가 증가하면 주형의 압력이 커지므로 처리량은 감소한다. 더욱더, 용융지수 증가는 폴리락티드 고분자의 분해가 증가하는 경향이 있는 높은 고분자온도를 필요로한다.

다음의 검토내용은 본 발명의 종이코팅방법에 대한 것이다: 원하는 제품을 얻기위해 변형할 수 있는 가공특성과 또한 제품의 특성에 관한 것이다. 따라서, 코팅용 폴리락티드를 제공하는데 바람직하게 사용할 수 있는 재료 또한 코팅된 종이제품을 제조할 수 있는 물품을 관심대상으로한다.

#### 1. 종이코팅

##### (A) 코팅지와 제조방법.

도 1에 있어서, 본 발명의 코팅지 제품은 (10)으로 표시한다. 이 제품(10)은 제1면(14)과 제2면(16)을 가진 종이기재(12)와 또한 제1면(14)에 부착된 코팅층(18)을 포함한다. 코팅층(18)은 바람직하게는 폴리락티드 고분자조성물이다. 본 발명의 코팅지제품의 또다른 실시형태는 도 2에서 보는 바와 같이 (10')으로 나타내었다. 코팅지(10')는 제1면(14')과 제2면(16')을 가진 종이기재(12')와 또한 제1면(14')에 부착된 제1코팅층(18') 및 제2면(16')에 부착된 제2코팅층(20')을 포함한다. 제1코팅층(18')과 제2코팅층

(20')은 동일하거나 다를 수 있다. 제1 및 2코팅물이 모두 폴리락티드 고분자조성물인 경우, 양측 코팅물은 동일한 화학 및/또는 물리적 성질을 갖거나 갖지 않는다. 다른성질을 가진 코팅물이 필요한 예의 제품은 컵받침 제조에 사용하는 코팅지 제품을 들 수 있다. 이러한 물품은, 광택성이나 인쇄성이 큰 면을 가진 컵의 외면을 형성할 코팅물을 제공하는 것이 바람직하다. 컵 내면을 형성할 코팅물은 컵을 포갤수 있거나 그렇지않도록 저마찰율을 가지는 것이 바람직하다.

또다른 본 발명의 코팅지제품은 도 3에서 보는 바와 같이 (10")이 있다. 코팅지제품(10")은 제1면(14")과 제2면(16")을 가진 종이기재(12")를 포함한다. 2개의 층을 제1면(14")에 코팅한다. 이들 층은 제1층(13")과 제2층(18")이다. 도 2에서와 유사하게, 두층은 같거나 다를 수 있다. 둘다 폴리락티드 고분자조성물인 경우 다른 화학적 및/또는 물리적 성질을 가질 것으로 이해된다. 예를들면, 제1면(14")에 대한 접착력 증가를 위해 점착코팅물로서 도포할 수 있다. 코팅물(18")은 광택면으로 도포되기도한다. 예를들여, 제1면(14")에 대한 접착력개선을 위하여 비교적 저분자량의 폴리락티드를 포함할 수 있다. 코팅물(18")은 원하는 완성조직을 제공하기위해 고분자량 폴리락티드 조성물을 함유할 수도 있다. 이와 별도로, 층(13")을 이용하여 차단성을 부가할 수도 있다. 층(13")은 락티드고분자를 반드시 포함할 필요없다고 이해된다. 차단성 및/또는 층간접착력 같은 성질을 미락티드재료로부터도 제공받을수가 있다.

제1층(13")과 제2층(18")은 연속해서 또는 동시에 공동압출하여 도포한다. 폴리락티드 공동압출기술은 미국특허출원 08/535,706(1995년 9월 28일 출원) 및 08/642,329(1996년 5월 3일 출원)의 내용을 참조한다.

본 발명은 코팅지제품에 관하여 상세설명하면, 코팅지 제품은 다층구조형태이고 또한 본 발명은 다층구조나 구성 같이 더 광범위하게 특장화할 수 있다고 이해된다. 더 나아가, 본 발명의 다층구조는 반드시 종이를 기재로 사용할 필요는 없다. 즉, 본 발명의 다층구조는 종이이외의 것으로서 폴리락티드 고분자조성물을 도포할 수 있는 기재도 포함한다. 본 발명의 바람직한 실시형태를 종이가 기재인 경우에 대해서, 본 발명의 고안을 호일(foil)이나 기타 고분자필름 같이 종이이외의 기재에도 응용할 수 있음은 당해분야의 전문가라면 알 수 있다.

연속코팅이 요구되는 대부분의 응용에 있어서, 코팅물 최소두께는 일반적으로 연속코팅물을 뜸이나 핀홀 없이 제공하는 능력에 따라 제한된다. 대부분 폴리락티드 고분자 처리분야에서, 최소두께란 약 0.1밀리미터를 말한다. 최대 코팅두께는 재료에 따라 결정된다. 즉, 대체로 당해분야에서 필요한 정도보다 더 많은 양의 재료를 사용할 필요는 없다. 표면에 차단성을 제공하는 경우, 일반적으로 차단성을 유지할 수 있는 정도의 두께를 제공하는 것이 바람직하다. 바람직한 폴리락티드 고분자 코팅물의 두께는 0.3 내지 1.2밀리미터 더 바람직하게는 0.5 내지 1밀리미터 정도이다.

본 발명의 목적은 대체로 쉽게 응용할 수 있는 종이코팅장치를 사용하여 종이위에서 폴리락티드 고분자를 가공처리하는 것이다. 대부분의 종이코팅장치는 저밀도폴리에틸렌 같은 고분자를 종이위에 도포할 수 있도록 설계된다. 아주 특별한 경우, 종이상에서 본 발명의 폴리락티드 고분자조성물을 처리할 수 있도록 일반 종이코팅장치를 개조할 수도 있다. 이와 대조적으로, 선형 폴리락티드는 큰 변형없이 종래의 압출코팅장치에서 가공하기에 적합하기가 곤란하다.

본 발명의 한 측면에서 선형 폴리락티드의 변형으로 종래 종이코팅장치에서 처리할 수 있는 폴리락티드조성물을 제공한다. 따라서, 폴리락티드 고분자조성물을 조정하거나 처리변수를 제어하여 폴리락티드조성물을 "코팅용 폴리락티드"로 부를 수 있으며 종래의 종이코팅장치를 통해 처리할 수도 있다. 장치나 처리조건을 변경하는 것에는 압출기나사를 변형하여 저압축력을 제공함으로써 해당 동력수준에서 더 큰 처리량을 공급할 수 있도록 하는 것과 또한 주형출구와 종이 사이의 공기틈새를 축소하여 주변공기의 냉각영향을 감소시키는 것 등이 포함된다. 종래의 공기코팅장치를 변형하는 기술을 하기에서 더 상세히 설명한다.

무변형된 폴리락티드는 근접코팅장치를 이용하여 종이에서 가공처리할 수 있다고 예상된다. 근접 코팅장치는 그러나, 종래의 압출코팅처리장치보다 덜 알려져있고또한 여러 종이코팅응용분야에 필요한 처리량수준을 공급하지 못한다. 고분자흐름학은 무변형 선형폴리락티드에서는 문제가 되지않으나 용융안정성은 근접코팅처리에서 문제가 될 수 있다.

종이코팅장치는 특별히 하기에서 기술된 폴리락티드 고분자조성물의 다양한 성질을 고려하여 폴리락티드 고분자조성물로 종이를 코팅하기위해 제작한다. 그러나, 폴리락티드 고분자조성물의 처리를 위해 특별히 설계된 장치는 설비투자비용이 많이든다. 폴리락티드 고분자로 코팅된 종이가 계속 개발된다면 이 고분자를 처리할 수 있는 장치 역시 설계해야한다. 그러나, 본 발명의 장점은 폴리락티드 고분자조성물로 종이를 코팅하기위해 폴리에틸렌을 일반적으로 사용하는 종래의 종이코팅장치를 이용할 수 있다는 점이다.

코팅지는 특히 까다로운 처리조건을 수반하는 것이 일반적이다. 그 이유는 코팅조성물이 종이표면을 적실 정도로 유동성을 갖고 또한 동시에 종이면에 접촉할 수 있는 정도여야 하기 때문이다. 더욱이, 종래의 처리장치 즉 압출코팅장치는 일반적으로 종이를 고속코팅하기 위해 다량의 고분자를 필요로한다. 고분자공급량을 다량으로 유지하려면 주형의 립에 의해 한정된 비교적 좁은 개구부를 통과하여 흘러야한다. 고온으로 용융정도를 감소시켜 충분한 공급량을 제공한다.

종이코팅처리에는 고온이 요구되나 폴리락티드 고분자는 고온에서 처리할 수가 없다. 코팅조성물은 응집도를 유지시켜 종이면에 고분자조성물을 도포할 때 고분자조성물이 서로 점착하여 필름형태가 되도록한다. 일반적으로 연속의 매끄러운 코팅면을 갖는 코팅지를 제공하는 것이 요구된다. 즉, 큰 파단이나 호울이 없는 코팅면을 말한다. 용융처리온도가 너무 높을 경우, 용융탄성도는 현저히 감소하며 이결과 넥인(neck-in)이 증가하고 불연속코팅이 될 가능성이 있다.

더욱이, 종이위에 연속코팅을 형성할 때 필름은 가능한 얇게 만드는 것이 바람직하다. 고분자조성물의 유동성을 충분히 확보하려면, 코팅조성물을 예컨대 섬유형성, 필름형성 및 사출성형 등의 가공분야에 적합한 정도보다 더 높은 온도로 가열해야한다.

종이코팅처리에는 폭이 매우 큰 주형이 필요하다. 이는 코팅고정을 설계할 때 주형이 넓은면적의 종이를 코팅하기에 충분한 폭을 확보하기위해서이다. 다양한 분야에서, 주형은 5피트 정도의 폭을 가지며 이는

3피트 나비의 종이를 코팅하는데 필요하다. 기존의 주형에서 이보다 작은 폭의 코팅물을 제공해야 할 경우 주형끝을 막으면 된다. 용융고분자조성물은 제한된 주형개구부를 통해 강제로 공급된다. 그결과, 용융고분자는 장시간동안 주형에 체류하게 된다. 특히, 차단부 근처의 주형 끝부분에는 원형 등의 형상이 생기며 이는 주형속에 남아있는 시간을 증가시켜 결국 처리조건을 더욱 까다롭게 만든다. 본 발명의 장점은 주형말단을 차단하는 처리조건에서 분해에 대한 안정도가 큰 폴리락티드 고분자조성물을 제공할 수 있다는 점이다.

압출코팅 및 근접코팅은 종래의 우수한 종이코팅방법이다. 양쪽 모두 본 발명에 따라 폴리락티드 고분자조성물을 기재에 도포하기위해 실제로 이용할 수 있다. 일반적으로, 압출코팅은 압출기를 사용하여 주형에 고분자를 강제통과시키는 다양한 종류의 종이코팅방법을 포함하며 또한 예를들어, 커튼코팅법도 포함한다. 근접코팅은 대체로 기재를 주형에 근접시키는 응용분야를 일컫는다. 코팅수지는 정상적으로 용융 펌프로 공급하거나 혹은 압출기/용융펌프의 복합체에 의해 제공된다. 대체로, 근접코팅은 압력감수형 접착제를 기재에 도포할 때 이용한다.

도 4를 참조하면, 본 발명에 따른 코팅지 생산에 관한 전체공정을 보여주는 다이어그램이 도시되었다. 이 다이어그램에서 코팅형 폴리락티드 고분자(112)가 종이코팅시스템(114)에 공급되는 것을 볼 수 있다. 코팅형 폴리락티드 고분자(112)는 통상의 종이코팅장치에서 처리하기 위하여 적절한 용융안정성 및 용융탄성도를 갖는다. 코팅형 폴리락티드 고분자(112)는 편리한 보관 및 운반을 위해 펠릿형으로 만들 수도 있다. 종이코팅시스템(114)은 압출코팅 및/또는 근접코팅공정을 모두 포함한다. 폴리락티드 고분자(112)는 기존 종이코팅장치를 이용하여 종이를 코팅하기 위해 본 발명에서 확인한 화학적성질 및 물성을 가져야한다. 종이코팅시스템(114)에서 나온 코팅지(116)는 일반적으로 대형 시이트 혹은 로울형태이며 그 뒤 보관장소(118)로 보내거나 후속의 제품생산공정으로 전해진다. 생산제품에는 컵, 접시, 보울, 버터/마가린포장지, 동물먹이상자 및 주머니, 복수층 종이주머니, 재생용백, 햄버거 및 고기포장지, 접이식 식품용기, 액체용 접이식 카톤지 및 주머니를 포함한 액체포장용기, 내윤활성 및/또는 차단성을 요구하는 식품용기 등이 있다.

컨버터(코팅회사)는 본 출원에서 기술한 특성을 제공하도록 변형된 코팅형 폴리락티드 고분자(112)를 구입할 것으로 예상된다. 하기에 상세설명하는 바와 같이, 선형폴리락티드 종류는 변형시켜 코팅형 폴리락티드에 필요한 성질을 갖도록 할 수 있다. 예를들어, 카길사(미니아폴리스, 미네소타)의 상표 EcoPLA<sup>TM</sup> 수지로 시판되는 선형폴리락티드(100)로 시작할 수가 있다. 또는 점도변형 EcoPLA<sup>TM</sup> 수지도 사용할 수 있다. 선형 혹은 점도변형 폴리락티드는 추후변형되어 코팅형 폴리락티드고분자(112)가 요구하는 성질을 가진 폴리락티드고분자를 제공할 수 있다. 선형 폴리락티드는 미국특허 5,338,822 및 5,475,080에 따라 제조할 수 있다. 점도변형 폴리락티드는 또한 미국특허 5,359,026 및 5,594,095에 따라 제조할 수 있다. 상기 특허들은 모두 본 출원인이 보유한 것이다. 선형 및 점도변형 폴리락티드 제조에 관하여는 상기 특허들을 참조한다.

선형 폴리락티드 혹은 점도변형 폴리락티드(100)는 보관이나 수송의 편리를 위해 펠릿형태가 바람직하다. (102)는 폴리락티드(100)의 보관위치를 표시하나 사실상 폴리락티드(100)를 보관할 곳이 반드시 필요한 것은 아니며 라인(104)을 통해 고분자변형시스템(106)으로 운반할 수도 있다. 고분자변형시스템(106)에서, 고분자(100)는 변형시켜 본 발명에서 설명한 바와 같은 용융탄성을 가진 고분자로 변형할 수 있다. 여기에는 퍼옥시드와의 반응에 의한 가교화, 다관능사슬 커플링제와의 반응에 의한 축쇄결합화, 또한 분자량조정 등에 의해 생긴 흐름학적변형도 포함한다. 고분자변형시스템(106)은 잔류락티드를 제거하기 위해 탈휘발처리의 이용과 안정화제의 첨가, 또한 수분제거를 위한 건조단계를 포함할 수 있다. 이 단계들은 용융안정성증가를 제공할 수 있는 정도까지 달성하는 것이 바람직하다. 변형폴리락티드(108)는 수분제거를 위해 건조기(110)로 보낼 수 있다.

고분자(100)는 비정질 혹은 반결정형 고분자일 수 있다. 그러나, 고분자변형시스템(106)과 건조기(110)를 통해 처리할 때는 반결정형 고분자가 바람직하다. 출원인은 반결정형고분자가 코팅형 폴리락티드(112)에 적합하다는 사실을 발견하였다. 하기에 상세기술되는 바와 같이, 종래의 압출코팅장치에서 폴리락티드고분자를 처리하려면 결정도증가가 필요하다. 별도로, 코팅형 폴리락티드고분자(112)는 비정질형일 수도 있다. 비정질폴리락티드 고분자의 경우, 처리보조제를 사용하여 종래의 압출코팅장치의 처리성을 개선할 수 있다. 코팅형 폴리락티드 고분자(112)는 종이코팅시스템(114)에 직접공급하거나 보관할 수 있다.

또5는 본 발명에 따른 압출코팅공정을 도시한 다이어그램을 보여준다. 보는 바와 같이, 고분자펠릿(28)을 호퍼(30)에 공급하여 압출기(32)에 유입시킨다. 고분자펠릿(28)은 본 발명에서 설명한 바람직한 용융안정성 및 용융탄성을 갖는 코팅형 폴리락티드고분자로 부른다. 고분자펠릿(28)은 변형폴리락티드 고분자(112)에 관한 것으로 도 4에서 보는바와 같다. 호퍼(30)에 공급된 펠릿은 반결정형인 것이 점성감소에 바람직하다.

비정질 폴리락티드고분자는 약 55-60°의 유리전이온도를 가지며 이는 호퍼(30) 속의 보관조건 혹은 고온조건하에서 펠릿이 서로 붙어버리는 결과를 낳게된다. 또한, 비정질 폴리락티드는 압출기(32)속 나사에 달라붙는 경향이 있어 압출기(32) 조작사의 에너지요구량이 증대한다. 따라서, 펠릿(28)은 보관중 혹은 호퍼(30)속에서 또한 압출기나사에 대한 빈발하는 점착현상을 감소시키기 위해 반결정형으로 하는 것이 유리하다.

펠릿(28)은 압출기(32)내에서 용융되며 주형(34)내 오리피스(33)를 강제관통하여 용융고분자(38) 커튼(36)을 형성한다. 용융고분자(38)는 이동하는 종이기재(40)위에 떨어져 이를 코팅한다. 일반적으로, 용융고분자(38)는 폭 1인치당 5lb/hr 내지 25lb/hr 또는 그이상의 유속으로 흘러 약300ft/분 내지 1500ft/분으로 이동하는 종이를 코팅할 수 있다.

넵로울러(42)와 냉각로울러(44)는 종이기재(40)에 대한 용융고분자(38)의 점착력을 개선하기 위해 사용된다. 따라서, 넵로울러(42)와 냉각로울러(44) 사이에 발생하는 압력은 용융고분자(38)를 종이기재(40)의 섬유속으로 강제하여 점착력을 향상시킨다. 냉각로울러(44)는 용융고분자(38)와 접촉하므로 고분자가 로

롤러에 정착하지않도록 온도조절하여 로울러의 과열을 방지해야한다.

공기틈새(50)는 주형(34)에 있는 오리피스(33)와 또한 용융고분자(38)의 커튼이 종이기재(40)와 만나는 접촉점(48) 사이의 간격이다. 커튼(36)이 공기틈새(50)에 있을 경우, 커튼(36)의 양면을 대기중에 노출시켜 냉각을 촉진한다. 따라서, 대체로 공기틈새(50)는 작을수록 유리하다.

코팅될 종이(40)는 대형로울(52)에 제공되며 이 종이(40)가 코팅되고 코팅물이 냉각되어 코팅지제품(46)을 형성하면 대형로울(54)에 이것을 감거나 혹은 직접종이컵 제작 등 물품제작에 사용할 수 있다. 이 공정과 함께 압출코팅시스템에 원활적으로 통과하기위해 인장로울러(56)를 사용하는 것이 일반적이다.

용융폴리락티드 고분자에 대해 대기온도는 중요한 영향을 미친다. 일반적으로, 폴리락티드 고분자 처리 공정은 온도에 크게 구속받는다. 즉, 용융폴리락티드 고분자조성물의 온도는 전체조성물이 용융하고 또한 종이기재와 접촉할 때 용융상태로 남아있어야하면서도, 동시에 지나치게 고온이어서 탈중합 혹은 분해 반응이 크게 일어나지않도록 해야하기 때문이다. 따라서, 가능한 용융온도에 가까운 온도에서 작업하는 것이 바람직하다. 이는 공기틈새를 가능한 축소하면 주형틈새내에서의 고분자분해량이 줄어드는 것을 뜻한다. 대부분의 종래적인 폴리에틸렌 용융분야에서 공기틈새는 7-10인치 정도일 때 산화반응을 촉진하는 것으로 알려졌다. 본 발명에서 공기틈새는 2-4인치이하로 축소하는 것이 매우 중요하며 이에 따라 고분자의 과잉냉각을 막을 수 있고 또한 고압출온도를 이용하여 상기 냉각을 상쇄시켜야할 필요도 없게된다.

냉각로울러(44)는 유효성이거나 또는 코팅지(46)의 코팅물(42)에 광택을 제공할 수 있는 조직의 광택면(40)도 포함한다. 냉각로울러의 표면이 폴리락티드 고분자조성물 코팅에 다양한 마무리광택을 제공할 수 있다는 점이 본 발명의 중요한 장점 중 하나이다.

종이(40) 양면을 코팅하는 경우, 1차코팅은 상술한 바와 같이 시행한다. 1군의 로울러열을 이용하여 종이를 돌려 코팅되지않은 면이 위로 향하게한 후 또다른 압출기와 주형조립체에서 종이(40)에 2차코팅을 실행할 수 있다. 도 5에서는 볼 수 없으나, 호퍼(30)앞에 건조기를 설치하여 압출기(32)에 들어갈 펠릿(28)을 충분히 건조시킬수 있게된다.

도 6을 참조하면, 이 도면은 종래의 근접코팅 혹은 슬롯코팅 공정을 보여주는 개략도이다. 장치(64)는 공급로울(68)을 지지할 수 있는 제1 구동메카니즘(66)을 포함한다. 공급로울(68)은 미코팅된 종이(70)의 연속스트립을 받쳐준다. 미코팅종이(70)는 2개의 주면(71) 및 (73)을 갖고 있다. 이중 하나 또는 모두를 연속 혹은 동시에 코팅처리할 수 있다.

제1 구동메카니즘(66)은 회전식 스펀들(72)을 지지한다. 미코팅종이(70) 공급로울(68)은 스펀들(72) 위에 탑재되어 제1 구동메카니즘(66)에 의해 예정속도로 구동되거나 혹은 종이(70)를 분리하여 힘을가해 회전시킬 수도 있다.

권선로울(82)은 제2 구동메카니즘(86)에 의해 회전할 구동스핀들(84) 상에 동축방향으로 설치된다. 제2 구동메카니즘(86)은 코팅지(88)를 예정속도로 또한 적정인장력으로 권선로울(82) 상에 다시 감을수 있게 해준다.

가이드로울(74) 및 (80)은 종이를 배열하여 권선로울(82)에 앞서서, 코팅로울(76)과 냉각로울(78)에 안내하는 역할을 한다.

장치(64)를 사용할 때 전형적인 선속도는 100ft/분(fpm) 내지 1200fpm정도로 밝혀졌다. 좀더 바람직한 선속도는 250fpm 내지 600fpm 이며 이 선속도는 코팅될 종이의 종류, 액상수지의 특정조성, 수지의 점도, 코팅두께 등의 변수에 따라 달라질 수 있다.

장치(64)는 또한 슬롯주형(92)을 갖춘 근접코팅기(90)도 포함한다. 슬롯주형(92)는 각방향으로 코팅로울(76)과 함께 배열되어 협소한 개구부 혹은 틈이 슬롯주형(92)과 코팅로울(76) 사이에 존재할 수 있다. 이 개구부는 미코팅지(70)가 통과하기에 충분한 정도의 폭을 확보해야한다. 개구부 혹은 틈은 0.5인치(약 1.3mm)미만이며 도포될 코팅두께가 1.0밀리미터 미만인 용융분야가 많기 때문에 바람직하게는 약 0.1인치(약 0.25mm)미만인 것이 이용하기에 적합하다. 정확한 개구부크기는 코팅될 종이의 두께, 코팅수지의 점도, 사용장치의 종류, 장치속도 등에 따라 변화할 수 있다.

펠릿형의 무수, 반결정, 흐름변형된 폴리락티드수지를 호퍼(95)에 충전한다. 밀봉된 호퍼(96)에서 펠릿을 압출기(96)속으로 중력유입시킨다. 압출기(96)는 고분자를 용융 및 가열하여 펠릿쪽으로 운반한다.

쓰로트(116)의 출구에 있는 필터(118)는 덩어리나 파편들을 스크리닝하여 걸러내는 역할을 한다. 출구(108)에서 빠져나온 용융폴리락티드수지는 호스(120)를 통과하여 근접코팅기(90)속으로 들어간다. 액상수지를 액체흐름 혹은 사이트나 필름형태로 슬롯주형(92)에 분배한다. 미코팅지(70)에 도포된 액상수지의 두께는 슬롯주형(92)내 형성된 개구부의 크기와 구성, 또한 코팅기(90) 조작에 의해 액상수지에 제공되는 내부압력 등에 의해 변화될 수 있다. 액상수지를 미코팅지(70)에 도포하면 이 종이(70)는 (88)로 표시한 것 같이 도포된다.

액상수지는 슬롯주형(92)가 코팅로울(76) 사이에 형성된 개구부나 틈을 통과할 때 균일한 두께로 종이(70) 연속스트립상에 용착되어야한다. 코팅두께는 종이(70)의 이동속도, 슬롯주형(92)속에 형성된 개구부크기, 액상수지에 가해지는 내부압력, 수지의 조성 혹은 수지온도 등에 따라 조절할 수 있다. 이러한 변수중 하나이상을 조정하면 코팅지(88)에 부착될 코팅의 두께를 정확히 조절할 수 있다.

용융수지가 이동하는 종이(70)에 용착된 후, 이 코팅물은 종이(88)를 냉각로울(78)쪽으로 이동시켜 냉각한다. 수지는 적어도 일부 고형상태가 되도록 냉각한다. 바람직하게는, 수지를 고체밀도로까지 냉각한 후 권선로울(82)에 감는다. 하나이상의 연속배열된 냉각로울을 사용하여 수지(94)를 더욱 효과적으로 냉각할 수 있다. 도 6에서는 냉각로울(78) 1개만을 도시하였다. 이 냉각로울(78)은 물 혹은 기타의 종래 냉각수로 냉각할 수 있다.

만일 종이(70) 스트립의 양쪽 주면부(71) 및 (73)를 동시코팅해야한다면 이것도 가능하다. 이는 제2 슬롯코팅기와 제2 코팅로울을 제1 근접코팅기(90)에 인접하여 설치할 수 있으므로 가능한 것이다. 사용자

의 특별한 요구에 적합하게 또다른 변형도 장치(64)에 대해 가할 수 있다. 별도로, 코팅지스트립(88)을 장치(64)로 복귀시켜 미코팅면(73)을 코팅하거나 또한 양 주면부(71) 및 (73)에 모두 코팅된 종이스트립을 얻을수도 있다.

공기다아트 혹은 분사물을 이용하면 고분자가 종이에 접촉되었을 때 이 고분자를 조절하는데 도움을 준다. 공기다아트는 고분자웹의 모서리 냉각을 도와 공정을 안정화할 수 있게해준다. 또한, 고분자는 종이위에 코팅하여 모서리의 비이드가 형성되었을 때 종이나 기재를 절단하지않고도 제거할 수 있다. 보호코팅에 의해 고분자 전체에 더 균일한 압력이 가해져 접착력이 훨씬 우수해질 것이다.

## (B) 공정 및 코팅용 폴리락티드의 특징

출원인은 종이코팅공정에서 일부 특징을 유지하여 원하는 결과를 얻을 수 있음을 발견하였다. 처리공정의 특성에 영향을 미치는 방법은 고분자조성물의 화학적 성질을 조정하고 또한 코팅공정과정을 처리조건을 조절하는 것을 포함한다. 필요한 처리특성을 제공하는 기술을 아래와 같이 검토한다.

### (1. 바람직한 처리장치 및 처리조건)

압출코팅은 종이코팅에 바람직한 방법이다. 상술한 바와 같이, 본 발명의 한가지 장점은 종래의 폴리에틸렌 압출코팅장치를 코팅용 폴리락티드를 이용하는 종이코팅처리에 사용할 수 있다는 사실이다. 종래의 폴리에틸렌 종이코팅장치는 예컨대, "Film Extrusion Manual" (1992년 발행, TAPPI Press, ISBN:0-89852-250-1 참조)에서 기술되었다. 코팅용 폴리락티드로 종이코팅하고자 할 경우, 상기의 폴리에틸렌 압출코팅장치를 간단히 개조하고 필요하다면 아래와 같은 설명대로 일부 변경하여 사용하면 된다. 큰 변형질차는 필요없다고 이해된다. 다음의 코팅용 폴리락티드 처리조건이 바람직할 것이나 본 발명은 이에 제한되지않는다.

폴리락티드 처리를 위해 설계된 압출기에서 길이/직경비(L/D)는 24:1 이다. 폴리에틸렌 가공시 이용되는 다수의 압출기는 대체로 L/D비가 30:1 이상이다. 폴리에틸렌용 압출기의 나사길이는 모든 고분자를 용융시키기위해 더 길게 만든 것이다. 폴리락티드는 이에 대조적으로 상당히 신속히 용융한다. 나사길이가 짧아지면 코팅용 폴리락티드 가공에 바람직하고 반대로 길어지면 폴리에틸렌 처리에 관련하여 사용할 수 있다.

폴리에틸렌 처리용 나사설계는 약 4:1의 고압축비를 제공한다. 폴리락티드는 이와 달리 고압축비를 요구하지 않는다. 출원인은 폴리락티드가 종래의 폴리스티렌 압출나사를 이용하여 가공처리할 수 있음을 발견했다. 전형의 폴리스티렌 압출나사는 "Film Extrusion Manual"(상기참조)에서 설명한 바와 같다.

폴리에틸렌 처리용 압출코팅시스템은 약 7 내지 11인치의 공기틈새를 제공한다. 이 공기틈새는 비교적 길기 때문에 폴리에틸렌고분자의 산화반응을 촉진할 수 있다. 그러나, 폴리락티드는 공기틈새내 산화반응이 필요치않으므로 주형틈새를 4인치이하로 축소하는 것이 바람직하다. 특히 코팅용 폴리락티드를 가공처리할 때에는 약 2내지 3인치 정도의 공기틈새가 바람직하다. 공기틈새가 작으면 폴리락티드 처리에 유리하며, 최소 틈새길이는 코팅장치의 설계 또한 냉각로울 및/또는 닥로울의 직경으로 결정한다. 종이표면에 접촉하기 앞서서 대기에 의한 냉각영향을 최소화하기 위해 주형틈새는 가능한 작게 만드는 것이 유리하다.

주형립 사이의 공간을 주형틈새라고 한다. 코팅용 폴리락티드 처리시, 주형틈새크기는 15 내지 30밀리 정도가 바람직하며 또한 약 18밀리 내지 25밀리인 것이 더욱 바람직하다. 일반적으로 주형틈새가 크면 인발율도 커지는 것으로 이해되며 이는 다시말해 코팅불안정성 및 흔들림이 커진다는 뜻이다. 주형틈새가 너무작으면 주형압력이 증가하고 코팅두께가 너무 얇아 접착력이 약해진다.

일반적으로, 냉각로울은 고분자에 붙지않고 가능한 고온에서 작업해야한다. 이는 에너지절감효과가 있고 또한 냉각로울러상의 응축현상을 방지한다. 코팅용 폴리락티드 가공에 있어서, 대체로 냉각로울에 공급될 냉각수는 약 80°F 정도의 온도를 가져야한다. 냉각로울의 표면온도를 측정하기는 어려우며, 코팅용 폴리락티드의 유리전이온도 이하일 것으로 예상된다. 일반적으로, 냉각로울의 표면온도는 130°F 미만이라고 생각된다.

코팅용 폴리락티드를 압출코팅공정에서 처리할 때, 닥압력은 2내지 5 바아가 되어야한다. 이 압력크기에서 로울러에 대해 과대한 마모현상을 일으키지 않으면서 압출된 폴리락티드를 이상적으로 접착할 수 있게 된다.

냉각로울의 표면은 변형시켜 코팅물 상에 원하는 조직구조를 제공할 수 있다. 예를들어, 고광택크롬로울은 아주 우수한 광택성을 제공할 수 있다. 고광택 마무리는 추후 인쇄될 마무리면을 제공할 경우 특히 유리해진다. 더 거친표면을 가진 냉각로울은 저마찰율의 코팅면을 제공하기 위해 바람직할 매트형 마무리면 형성할 수 있다.

코팅용 폴리락티드를 주형에 통과처리하는 응용분야 대부분에서 주형의 폭은 종이코팅법에서 통상 사용하는 폭 정도일 것으로 예상된다. 일반적으로, 이것은 2피트 내지 10피트의 범위에 속하는 폭크기를 갖는다. 따라서, 압출코팅법에서 사용된 주형폭이 크기 때문에 코팅용 폴리락티드는 상기 주형을 적절히 통과유동할 수 있는 적절한 용융안정성과 용융탄성을 가져야한다고 생각된다.

폴리에틸렌 처리에 사용된 일반 종이코팅장치는 다음같은 설비를 일부 혹은 모두 갖춘 것이다: 무공동배럴; L/D비가 24:1 내지 30:1이고 3:1압축비를 가진 일반형 나사; 공급부의 나사냉각기; 또한 생산성과 안전도를 극대화하기 위한 60-80매쉬 스크린을 부착한 분리판을 구비한다. 코팅용 폴리락티드는 이러한 기존장치로 처리할 수 있다.

### (2. 바람직한 조작조건)

압출코팅장치를 통한 코팅용 폴리락티드를 가공처리할 때, 코팅용 폴리락티드는 용융전에 반결정형태인 것이 바람직하다. 일반적으로, 결정도는 10J/g 이상 더 바람직하게는 15J/g를 초과하는 것이 좋다. 출원인은 비정질 폴리락티드가 보관이동중에 블록화단되는 경향이 있는 것을 발견했다. 이는 특히 미국



남부지역의 창고 등과 같이 더운곳에서 비정질 폴리락티드 고분자펠릿이 함께 정착되거나 응집되는 경향이 있다는 뜻이다. 또한, 비정질 폴리락티드 고분자는 압출기내에 발생하는 열 때문에 호퍼내에서 융해된다. 더욱더, 출원인은 비정질 폴리락티드 고분자는 단일나사형 압출기의 나사에 정착되는 경향이 있음을 발견했다. 상술한 바와 같이, 폴리락티드 처리에 사용되는 압출기는 비교적 L/D비가 큰 종래의 폴리에틸렌 압출기이다. 비정질 폴리락티드는 완전히 용융되기전에 상기 압출기내 나사에 정착되거나한다. 이 문제점은 반결정형 폴리락티드를 사용하면 최소화할 수 있다.

압출코팅용 호퍼에 코팅용 폴리락티드를 공급하는 단계에 앞서서, 종래의 인라인 건조장치를 이용하여 폴리락티드를 추가 건조하는 것이 바람직하다. 고분자는 대기에 노출되지않고 인라인건조기에서 호퍼로 운반한다. 코팅용 폴리락티드는 대체로 용융과정에서 수분에 민감하며 또한 수분함량 증가시 분자량감소에 기여하는 것으로 밝혀졌다. 반결정형 폴리락티드 펠릿은 60-130℃에서 건조시키는 것이 유리하며 반면에 비정질 폴리락티드펠릿은 유리전이온도인 60℃ 이하에서 건조시켜야한다.

코팅용 폴리락티드를 용융하는 압출기는 480 내지 560°F 정도의 용융온도를 제공한다. 대체로 용융폴리락티드의 온도는 폴리락티드가 모두 용융할 수 있고 또한 용융커튼이 종이면에 부착되는 정도의 고온이어야한다. 용융폴리락티드의 온도상한치는 용융강도 및 분해력 등을 고려하여 정해야한다. 폴리락티드는 온도에 민감하므로 용융폴리락티드의 온도는 커튼의 용융강도나 고분자분해에 부정적인 영향을 미칠 정도로 높아서는 안된다. 더 바람직하게는 용융폴리락티드의 온도가 495 내지 540°F 정도에서 결정되는 것이 좋다. 또한 압출기내 용융폴리락티드의 온도는 약 500 내지 530°F이 가장 바람직하다.

용융고분자는 주형 폭 1인치당 약 5lbs/hr 초과의 공급량으로 주형에 공급되는 것이 바람직하다. 더바람직하게는 공급량이 10lbs/hr 이상인 것이 좋다. 공급량이 적으면 두꺼운 코팅물을 제공하는데 유리한 것을 발견하였다. 얇은코팅물을 이용하면 가끔 종이기재에 대한 코팅물 점착력이 부적합하게 나타난다. 공급량이 적으면 용융커튼의 냉각력이 향상되어 박막필름이 적절한 점착력을 제공할만큼 충분히 가열되지않으리라고 예측된다. 대체로 공급량은 종이에 대한 점착력을 원하는 수준으로 달성할 충분한 열량을 제공하기위해 측정한다.

보통, 압출코팅장치내 코팅용 폴리락티드를 처리하기위한 공정의 선속도는 약 300 내지 2000ft/분 정도로 정한다. 더 바람직하게는 상기 선속도를 500 내지 1500ft/분으로 한다. 종래의 폴리에틸렌 압출코팅장치에서, 폴리락티드코팅물의 두께는 상기 선속도에서 0.1 내지 2밀리미터이다. 또한 두께를 0.3 내지 1.5밀리미터로 하는 것이 더 바람직하며 특히 0.5 내지 1.0밀리미터인 것이 가장 바람직하다.

#### 용융안정도

본 발명의 종이코팅조작에서 사용할 수 있는 폴리락티드 고분자는 용융안정성이 있다. "용융안정"이란 일반적으로 폴리락티드 고분자가 용융처리기술에 이용될 때 물성을 그대로 유지하고 다량의 부산물을 발생치않으므로 처리장치에 악영향을 미치는 일이 없다는 뜻이다. 용융안정성 폴리락티드고분자는 공지의 락티드고분자와 비교하여 분해 및/또는 락티드형성 작용이 감소하는 것으로 나타났다. 분해는 용융처리시 발생하는 것으로 이해된다. 조성조건 혹은 안정화제의 이용에 따라 상기한 분해작용도를 물성이 용융처리에 의해 또한 불순물이나 분해부산물 즉 락티드에 의한 해로운 영향을 거의 받지않는 수준까지 감소시킨다. 더욱이, 용융안정고분자는 통상적으로 사용하는 용융처리장치내에서 용융처리된다. 또한 고분자는 적절한 분자량과 정도를 유지하는 것이 좋다. 또한, 고분자는 용융처리온도에서 충분히 낮은 점도를 가져 코팅장치가 적절한 코팅물을 생성할수 있어야한다. 상기점도가 충분히 낮은 온도는 분해작용이 일어나는 온도보다 낮은 것이 바람직하다.

폴리락티드 고분자의 안정도는 3가지 형태로 나눌수 있다. 락티드형성 안정도 락티드를 형성하는 탈중합 반응에 대한 내성을 말한다. 고처리온도 및 장시간처리는 용융고분자내 락티드형성을 유도하는 경향이 있다. 락티드는 중합처리시 분출되기도하여 연기를 발생하고 장치를 오염시키므로 이는 큰 문제이다. 다량의 락티드가 최종생성물에 존재하면 보관기간시 물성에 영향을 미치므로 달갑지않은 것이다. 분자량감소는 인장강도, 항복강도, 내충격성 등의 물성과 점도에 영향을 미치기 때문에 역시 피해야한다. 분자량을 정확히 조절하여 우수한 품질을 유지하는 것이 중요하다. 폴리락티드고분자는 열에 노출되는 시간이 길어지면 황색/갈색등으로 변색되는 경향이 있다. 이것도 투명한 무색제품을 요구하는 대부분의 응용분야에서 피해야할 문제점이다

#### 용융탄성도

폴리락티드고분자를 기존 압출코팅장치에서 처리하려면, 폴리락티드고분자가 우수한 용융탄성력을 가져야한다. 우수한 종이점착력에 필요한 고온 및 고점도에서 최소 낙인을 갖는 박막 폴리락티드고분자 코팅물을 압출 및 인발해야한다. 용융탄성도는 분자상호반응 혹은 고분자의 사슬영킴현상과 관계있을 것으로 생각된다.

상술한 바와 같이, 코팅용 폴리락티드는 폴리에틸렌 처리를 위해 설계된 전형적인 종래의 종이코팅장치에서 처리할 수 있게하는 특성을 가진다. 출원인은 선형폴리락티드가 종래에 없는 종이코팅장치에서 처리하기에 적합치않은 것을 확인했다. 선형폴리락티드는 원하는 낙인 및 코팅안정도 수준에서 통상 처리가능한 공급량을 제공하기위해 필요한 용융탄성도를 갖지않은 것으로 나타났다. 선형폴리락티드는 일반적으로 다관능기 개시제 혹은 측쇄생성제나 가교제가 없는 상태에서 락티드의 고리개방 혹은 락트산의 직접축합 반응 등으로 제조하는 것을 특징으로한다. 선형폴리락티드는 일반적으로 Flory-Schultz 분포(또한 "가장 일반적인 분포"라고하는)를 특징으로한 분자량을 가질 것이다. 이분포는 대체로 다분산성지수(PDI)가 2.2 미만(이상적으로는 약 2.0)이고 Mz/Mn 비가 약 3.0인 것을 특징으로한다. 가장 일반적인 선형폴리락티드 고분자는 PDI 및 Mz/Mn값 근처의 값을 가질 것이다. 고분자처리시 변화에 따른 다수의 편차가 생길 것으로 예상되나, 고분자가 일반적인 선형고분자의 특성을 가지리라는 점도 충분히 예상된다. 저사슬영킴도 및 저용융탄성도에도 마찬가지이다. 분자상호반응이나 사슬영킴도를 증가시키는 방법은 미국특허 5,594,095의 칼럼4-24에 상세히 기술되어있다. 이를 참조한다. 이들방법은 분자량증가, 측쇄형성량 혹은 가교형성량을 증가시키는 것도 수반한다.

분자량증가시 분자영킴현상도 증가하며 점도도 증가하는 것으로 관찰되었다. 점도가 너무 높을 경우, 고



분자는 더이상 처리되지도 않고 종이면을 침투하여 정착할 수도 없게된다. 선형폴리락티드처리에 필요한 수준으로 온도를 높이는 것은 실현성이 없다. 용융탄성도가 떨어지고 고분자분해량이 증가하기 때문이다.

용융탄성도 증가 및 저점도유지라는 대조적인 성질을 보상하기 위하여 분자량분포를 확대하는 것이 바람직하다. 분자량분포(MWD)확대는 다분산성지수(PDI,  $M_z/M_n$ 로 정의함) 또는  $M_z/M_n$  비를 특징으로한다. MWD 증가 이외에도, 중량평균분자량( $M_w$ ) 증가로 인한 고점도는 저분자량 고분자를 수지에 혼합하여 상쇄시킨다. 이것은 점착성수지 혹은 폴리락티드의 저분자량성분을 추가하여 수행할 수 있다.

가교화 및 측쇄형성은 사슬영킹력을 증가시키고 따라서 분자량분포를 확대하는 바람직한 방법이다. 사슬영킹현상은 측쇄형성 혹은 가교화 형행과 비례한다. 긴측쇄형성은 짧은 측쇄형성보다 사슬영킹현상이 더 잘 일어난다. 원하는 수준의 가교화 혹은 측쇄형성은 고분자조성 전체를 변경하거나 측쇄형성된 혹은 가교화된 고분자를 소량 (조성물 전체 중량에 대해 3 내지 20%) 첨가하여 달성할 수 있다.

상술한 바와 같이, 분자량분포는 용융탄성도의 간접표시체 역할을 할 수 있다. 즉, 광범위한 분자량분포는 원하는 용융탄성도를 제공해준다. 용융탄성도는주형팽창비를 ASTM-D1238에 따른 용융유동지수 지시계의 압출체에 대한 주형팽창비를 0.0825인치 직경의 주형에서 또한 210℃ 및 2.16kg에서 측정을 시행하여 직접평가하고 또한 10분당 고분자 그램수를 기록하였다. 주형팽창비는 주형직경에 대한 압출물의 직경비를 측정한 값이다. 본 발명에 있어서, "주형팽창성"은 용융유동지수시험에서 선택한 고분자실을 1인치 길이로 절단하여 측정한다. 실의 직경은 약 3곳에서 측정하여 평균치를 낸 것이다. 일반적으로, 이시험은 5회 반복하여 재현성을 개선한다. 뉴우턴유체는 약 1.1 이하의 팽창비를 나타낸다. 탄성이 증가하면 주형팽창비도 증가한다. 따라서, 1.25 이상 특히 1.3 이상의 주형팽창비를 갖는 폴리락티드고분자를 제공하는 것이 유리하다. 가장 바람직하게는 본 발명에 따른 폴리락티드의 주형팽창비가 1.4를 초과하는 것이다. 이와 비교하여, 선형폴리락티드의 주형팽창비는 8이상의 용융유동지수에 대해 약 1.2이하, 또한 40이상의 용융유동지수에 대해 약 1.4이하이며 또한 20이상의 용융유동지수에 대해서는 약 1.5이하로 예측된다. 도 7에서 보는 바와 같다.

주형팽창비는 폴리락티드 및 압출코팅에서 사용된 통상의 저밀도폴리에틸렌 사이의 용융탄성도차이를 수용하기위해 사용한다. 210℃ 및 2.16kg함의 용융유동지수 측정기를 이용하면 선형PLA에 대한 팽창비는 대체로 1.1이하이나 LDPE에 대한 팽창비는 1.50이상이 된다. 동시에, 선형PLA는 인발성이 낮고 넥인값이크다.

용융된 고분자는 주형 조작압력을 제공하고 종이기재에 대한 고분자의 점착력을 원하는 정도로 얻을 수 있는 충분한 값의 용융점도에서 공급한다. 상기한 바와 같이, 사슬영킹 증가는 폴리락티드의 용융탄성도를 개선하고, 또한 특히 분자량을 증가시켜 시행할 경우 용융점도를 상승시키는 경향이 있다. 바람직한 공정에서, 가교화(즉 퍼옥시드 변형에 의해)에 따라 유도된 긴측쇄형성이 용융점도는 현저히 증가시키지 않으면서 사슬영킹을 강화한다. 용융유동지수(MFI)는 상기한 바와 같이 점도를 측정하는 바람직한 방법이다. 일반적으로, 고MFI는 저점도재료에 상응하며 저MFI는 고점도물질에 관계한다. 선형폴리락티드는 중량평균분자량( $M_w$ )과 MFI 사이의 밀접한 상호관계를 나타내며 이와 별도로, 잔류락티드수준과 MFI간의 또다른 상호관계를 보여준다. 긴측쇄형성은 본 발명조성물에서와 같이 이들 관계에서 변화를 끌어낸다.

압출코팅에 있어서, 출원인은 MFI가 약 2 내지 30 범위에 있는 것이 바람직함을 발견하였다. 더 바람직하게는 8 내지 20, 가장 바람직하게는 12 내지 16의 범위이었다.

에폭시화처리된 간장공오일 변형된 폴리락티드고분자와 또한 퍼옥시드변형후의 동일한 고분자에 대하여 주형팽창도와 용융유동지수(MFI)간 관계를 보여주는 도 7를 참조한다. 도 7의 자료는 표2-4에 발췌수룩했다. 선형폴리락티드 고분자는 에폭시화된 간장공오일 변형된 폴리락티드고분자에서 나타난 것보다 더 작은 주형팽창도를 보여준다. 선형폴리락티드고분자에 있어서 극히 낮은 MFI값(약 2이하)에서만 고주형팽창도를 얻을 수 있다고 이해된다. 바람직한 종이코팅조작에 있어서, 용융유동지수를 1.2보다 크게 공급하는 것이 바람직하다. 바람직한 조성물에서, 용융유동지수는 2를 초과하며 또한 주형팽창값도 1.3을 넘는다. 더 바람직하게, 주형팽창값은 약 1.40이상이 되어야한다. 일반적으로 바람직한 조성물은 도 7에서의 실선보다 위에 있는 MFI 및 주형팽창값을 나타낸다. 또한 조성물의 MFI이 10을 초과하고 또한 주형팽창값은 1.3(더 바람직하게는 1.4)을 초과하는 것이 바람직하다.

도 7의 그래프에서 실선은 2 내지 8의 용융유동지수에 대하여 1.6-0.05MFI 에 해당하며 8이상의 용융유동지수에 대해서는 1.2 정도인 것을 특징으로한다. 용융유동지수가 2 미만인 것으로 나타난 조성물은 일반적으로 종이코팅분야에서 바람직하지 않은 것으로 판단한다.

주형의 폭과 종이의 나비가 서로 차이나는 이유는 "넥인(neck-in)"이라는 현상때문이다. 넥인은 필름이 주형을 떠날 때 폭이 좁아지는 현상을 말한다. 용융처리조작시 선형폴리락티드 같은 선형고분자는 넥인같은 바람직하지않은 유동성질을 나타낸다. 예를들어, 폴리락티드를 이동기재 상에 필름형태로 압출할 경우 기재를 향하는 폴리락티드 필름이 이동기재에 의해 생긴 인장력하에서 병목화하는 경향이 생길 것이다. 넥인현상은 공정을 제어하거나 필름두께의 밀도를 유지함에 있어서 문제를 일으킨다. 선형폴리락티드 같은 선형고분자 역시 고인발출에서 유체역학적 불안정성이나 인발공명 현상을 나타내는 경향이 있다. 인발공명은 코팅내 혹은 고분자웨브의 파열을 유도할 수 있는 게이지의 주기변화를 가져올 수 있다.

### C. 폴리락티드로 코팅한 종이의 특성

종이제품은 대개 고분자 혹은 왁스코팅물로 코팅하여 종이원료의 강도증가, 내수성부여, 광택향상 및 차단성개선 등의 효과를 가져온다. 출원인은 종이원료 코팅물인 폴리락티드 고분자조성물이 여러가지 유리한 점을 가지고있음을 발견했다. 특히, 이 조성물을 사용하면 폴리올레핀보다 우수한 내그리이스성을 제공할 수 있다고 설명했다. 본 발명에 따른 폴리락티드 고분자조성물로 코팅된 종이가 내그리이스성을 가질 경우 ASTM F119의 시험시 100℃에서 65시간후에도 투과현상이 나타나지않고 내그리이스성을 증가시킨다. 이와 대조적으로, 폴리에틸렌코팅지는 10시간후 그리이스투과현상을 나타냈다.

내그리이스성이 개선된 코팅지제품을 제공하면 그리이스함량이 큰 포장용제품에 사용함에 있어서 유리한

점이 있을 것임은 쉽게 알 수 있다. 예를들어, 코팅지제품은 고기 및 생선, 햄버거, 샌드위치 및 치즈 등을 포장하기 위한 식품포장지로 사용할 수 있다. 더욱더, 코팅지를 동물먹이 같이 지방이나 그리스함량이 큰 식품의 라이너로 사용할 수 있고 또한 접이식 식품용기, 혹은 액상물질을 위한 접이식 카톤지 및 주머니를 포함한 액체포장용기를 활용한다.

폴리락티드는 또한 향이나 냄새분자 특히 에틸부티레이트와 d-라이모넨 등에 대한 효과적인 차단제 역할을 하는 것으로 밝혀졌다 (J.C. Tou, D.C.Rulif, P.T.DeLassus, 분석화학 62권, p592-597(1990)을 참조한다). 폴리에틸렌보다 탁월한 성능도 폴리락티드필름에 대해 발견되었다. 이 성질은 또한 상술한 분야에서의 활용도를 개선하는 효과가 있다. 폴리락티드는 적정수준의 수증기투과율을 가지고 있으며 이 때문에 많은분야에서 사용하기 적합하다. 고수증기 차단체가 별도의 고분자층보다 먼저 필요할 경우 이것을 제공할 수 있다.

본 발명의 코팅지제품의 또다른 장점은 비교적 낮은온도에서도 열밀봉될 수 있는 코팅지제품을 제공할 수 있다는 점이다. 열밀봉성 때문에 폴리락티드 고분자조성물이 밀봉재 역할을 할 수 있을 경우 접착제는 특별히 필요없다. 바람직한 코팅에서, 고분자조성물은 비정질이며 유리전이온도 55-60℃ 이상의 온도에서 쉽게 열밀봉될 수 있다는 장점이 있다.

도 10에 있어서, 컵(150)을 코팅지제품(152)으로 제작하는 공정을 볼 수 있다. 코팅지제품(152)은 종이원료(154)와 폴리락티드 고분자조성물 코팅(156)을 포함한다. 컵(150)의 형태는 시이트재료(152)를 제공할 대형시이트를 절단한 것이다. 컵(150)은 대형시이트로된 코팅지를 우선공급하여 제조한다. 시이트재료(152)는 그후 압연하여 열밀봉엿지(158)를 따라 열밀봉시켜 컵의 외벽을 구성한다. 그후 립(160)은 상단엿지(162)를 감아서 형성하며 다시 이 립(160)을 열밀봉한다. 비교적 낮은 온도 즉 70℃ 이하의 온도에서 가열할 수 있고 그결과 폴리락티드 고분자조성물을 충분히 용융시켜 결합을 형성할 수 있는 점도 폴리락티드 고분자조성물이 갖는 장점중 하나이다. 컵(150)의 바닥(164)은 패턴을 유사하게 절단한 후엿(15)의 하단엿지(166)에 열밀봉시켜 부착한다. 출원인은 폴리락티드 고분자조성물 코팅의 분자량만 조정하면 다양한 분야에 응용하는 융통성을 유지할 수 있다는 점을 발견했다. 예를들어 중량평균분자량을 80,000 이상 특히 120,000 이상으로 유지하는 방법을 쓴다.

본 발명의 코팅지제품의 코팅면의 마찰율은 처리변수에 의해 원하는 수준으로 조정할 수 있다. 예를들어, 냉각로울의 조직을 조정하거나 슬립제를 첨가한다.

저마찰계수의 코팅물이 필요한 응용은 코팅지컵의 내부(담기위한), 종이판(적어도 한면) 또한 주걱(탐폰이나 좌약용주걱) 등을 포함한다.

다수 응용분야에서 요구하는 고풍택마무리는 고마찰계수를 나타낸다. 고마찰계수를 요구하는 분야는 슬리핑 없이 백을 쌓을 수 있도록하기 위해 필요한 경우 코팅지 주머니를 들 수 있다.

마찰계수(COF)는 ASTM법 D-1894에 따라 측정할 수 있었다. 고마찰계수의 폴리락티드는 대체로 고분자 위에 덮이는 고분자의 경우 0.6보다큰, 바람직하게는 0.75 초과의 COF를 가진다. 이는 윤활성 고풍택로울을 이용하면 쉽게 달성된다. COF값이 낮은 폴리락티드코팅제품은 0.6미만 특히 0.4, 더바람직하게 0.1-0.3 범위이다. 이는 다른 폴리에틸렌필름의 경우와 크게 차이나는 값이다.

출원인은 종이에 코팅한 폴리락티드 고분자조성물의 핀홀기능력이 우수한 것을 발견했다. 일반적으로, 본 발명의 바람직한 폴리락티드 고분자조성물은 4밀리미터 두께로 제공되며 기본적으로 핀홀이 없는 상태이다. "기본적으로 핀홀이 없는"이란 코팅지제품을 사용할 때 원하는 차단성을 가질 수 있다는 것을 의미한다.

본 발명의 코팅물은 폴리에틸렌 혹은 폴리프로필렌필름보다 훨씬 우수한 표면에너지치를 나타낸다. 이들 탄화수소필름은 약 30-33dynes/cm 의 표면에너지를 갖는다. 이는 필름제조비용을 상승시킬뿐 아니라 변형처리시 인쇄면의 상태를 불량하게한다.

사실상 순수 폴리(락티드)필름의 표면에너지치는 약 38 내지 44dynes/cm 이다. 이는 표면변형없이 인쇄성을 만족할만한 상태로 유지시킬 수 있다. 그러나 바람직한 처리공정에서, 방전처리로 표면에너지를 50dynes/cm 정도로 증가시킬 수 있다. 또한, 종이코팅물에 가하기 어려운 잉크 즉, 수분함유잉크를 직접 폴리(락티드)에 첨가할 수도 있다. 방전처리는 상기한 "Film Extrusion Manual" (pages 129-150)을 참조한다.

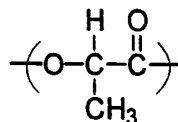
코팅지제품을 사용한 제품에는 상자, 컵, 접시, 버터 및 마가린 쟁지, 동물먹이주머니나 상자, 햄버거포장지, 겹주머니, 방수주머니 혹은 육류포장지 등이 포함된다.

## II. 재료

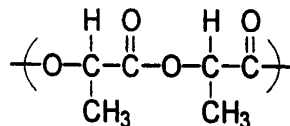
일반으로, 본 발명에서 제공되는 바람직한 고분자는 적어도 하나 이상의 성분으로서, 폴리락티드나 폴리락트산(여기서는 폴리락티드 혹은 PLA 라고부른다)을 포함한다.

고분자로 제조될 단량체에 기준하여 명칭을정하는 고분자는 최소반복단위에 따라 그 고분자의 특징을 갖게된다. 예를들어 폴리락티드의 최소반복단위는 락트산(실제로는 락트산의 잔유물)이다. 그러나, 통상의 경우 폴리락티드는 락트산보다 락티드단량체의 중합반응에 의해 생성된다. 여기서 "폴리락트산" "폴리락티드" 및 "PLA"는 폴리락트산 기초의 고분자 및 폴리락티드 기초의 고분자 양쪽을 상호 구분없이 일컫는 말이며 다 본 발명의 범위에 속한다. "폴리락트산" "폴리락티드" 및 "PLA"의 용어는 고분자 형성방식에 따라 제한되지 않는다.

"폴리락티드 기초"고분자나 "폴리락트산 기초" 고분자는 폴리락트산 혹은 폴리락티드의 고분자 및 락트산이나 락티드의 공중합체를 모두 의미하며 그 결과로 나온 고분자는 적어도 50중량%이상의 락트산잔유물 반복단위 혹은 락티드잔유물 반복단위를 포함한다. 본 명세서에서 "락트산잔유물 반복단위"는 다음의 단위체이다:



상기 정의에 따라, 폴리락티드는 락트산잔유물 함유 고분자와 락티드잔유물 함유 고분자 양쪽모두를 말하는 것이다. 여기서 "락티드잔유물 반복단위"는 다음의 반복단위체이다:



락티드잔유물 반복단위는 L-락티드, D-락티드 및 메소-락티드로부터 수득할 수 있다. L-락티드는 2개의 S-락트산잔유물로부터 구성된 것이며 D-락티드는 R-락트산잔유물로부터 형성된다. 또한 메소-락티드는 S-락트산잔유물과 R-락트산잔유물로 구성된 것이다.

그밖에도, "PLA"는 폴리락티드나 폴리락트산 만을 고분자성분으로 함유한 조성물에 국한하지 않는다. 여기서 "PLA"는 상술한 락트산잔유물 반복단위를 고분자내 총반복단위체를 기준하여 50중량%이상으로 함유한 고분자가 포함된 조성물도 포함한다. PLA 조성물은 적어도 50중량%의 락트산반복단위를 함유하는 고분자와 혼합된 다른 성분도 포함한다. 대부분의 경우, 폴리락티드함유 코팅물의 성분이 주재료이다. 대체로, 약 20%의 성분은 폴리락티드재료로 구성된다. 바람직하게는 이 성분은 적어도 70중량% 폴리락티드 더 바람직하게는 90중량%의 폴리락티드를 포함한다. 특별한 성분에 들어있는 폴리락티드의 양은 이 성분에 부여되는 바람직한 성질에 따라 달라진다. 완전배합되는 경우 성분 100중량%가 폴리락티드 및 이의 배합첨가물이다.

#### A. PLA (폴리락트산 혹은 폴리락티드)

상술한 바람직한 기술에 따라 코팅재료로 전환사용되는 PLA-기초고분자는 락티드나 락트산의 중합반응으로 제조한다. 일부에서는, 락티드나 락트산단량체를 타재료와 공중합반응시키는 것도 포함된다. 락트산이나 락트산염이 먼저 중합되어 그결과로 나온 고분자혼합물이 다시 또다른 재료와 공중합반응하여 예컨대 분자량이나 다분산성에 관련하여 또다른 변형체를 제공하기도 한다.

본 발명에 있어서, 분해성 고분자에 배합고분자도 포함된다. 배합고분자는 고형폐기물 배합 혹은 바이오가스화 설비내에서 물리적, 화학적, 열적 및/또는 생물학적분해시 배합물 일부가 되는 성분을 일부 함유하는 고분자이다. 배합 혹은 바이오가스화설비는 신속분해 혹은 분해가속을 유도하는 환경친화설비이다. 신속 혹은 가속분해 가능조건은 보관이나 사용조건과 다른 배합조건이라고 한다.

본 발명의 고분자는 섬유에 혼합되는 배합재료의 양에 따라 전체 혹은 부분적으로 배합성이 될 수 있다. 고분자조성물의 배합성분은 배합/바이오가스화 공정에서 혹은 배합조정된 토양속에서 셀룰로오스나 종이 같은 기존재료에 상응하는 함량으로 또한 그 비율로 배합 및 바이오가스화할 수 있다. 기본적으로, 이 성분은 사용후 생성물을 배합재생하거나 배합제로 사용하는 시간구조내에서 분해될 것이다. 탄화수소 및 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리비닐, 폴리스티렌, 폴리염화비닐수지, 포름알데히드수지, 폴리에틸렌 테레프탈레이트수지, 폴리부틸렌 테레프탈레이트수지를 포함한 기타 고분자수지 같은 재료들은 단독으로는 분해시간이 너무 길어 본 발명에서 배합용도 혹은 생분해용도로 사용하기에 적합치 않다. 배합성재료의 생분해율과 함량은 미국특허출원 08/642,329 (1996년 5월 3일)의 발표내용을 참조한다.

락트산잔유물 함유 고분자는 특히 가수분해성 및 생분해특성으로 인해 본 발명에서 사용하기에 특히 바람직하다. 락트산잔유물 함유 고분자의 분해원리중 하나는 가수분해군에서 다양한 미생물에 의해 효소분해될 락트산분자로 가수분해함으로서 분해되게하는 것이다. 그러나, 정확한 분해메커니즘은 본 발명에서 그리 중요치 않다. 반면에, 자연발생하는 최종산물로 신속히 분해할 수 있는 제품이 본 발명에서 특히 유용하다. 미국특허 5,142,023(1992년 8월 25일)의 내용을 참조하면 락트산으로부터 락티드고분자 제조를 위한 연속공정을 이해할 수 있다. 정제된 락티드 생성 및 이에따른 고분자 제조에 관련된 공정은 미국특허 5,247,058; 5,247,059; 또한 5,274,073호에 나와있다. 본 발명에서 사용하기 적합한 물성을 가진 고분자를 상기 특허로부터 선택할 수 있다. 일반적으로, 미국특허 5,338,822 (1994년 8월 16일)과 미국특허출원 08/279,732 (1994년 7월 27일)에서의 고분자를 사용할 수 있다. 락트산잔유물 고분자의 예는 미국특허 5,142,023; 5,274,059; 5,274,073; 5,258,488; 5,357,035; 5,338,822; 또한 5,359,026과 또한 미국특허출원 09/110,424; 08/110,394; 또한 09/279,732 내용을 참조한다. 또한 폴리락티드고분자는 카길사 EcoPLA<sup>TM</sup> 으로 시판중인 제품을 사용할 수 있다.

#### B. 폴리락티드의 유리한성질

코팅물 형성에 있어서, 바람직한 용융유동지수, 분자량범위, PDI, Mz/Mn, 광학조성 및 용융안정도를 가진 폴리락티드고분자를 제공해야한다.

원하는 거칠기 및 내균열성을 가진 코팅물은 평균분자량이 60,000 내지 300,000정도인 폴리락티드고분자가 바람직하다. 더 바람직하게는 80,000 내지 275,000 특히 100,000 내지 250,000 정도의 분자량을 가진 고분자가 바람직하다. 수평균분자량에 기초한 하한치는 인장강도 등의 물성에 따라 결정하는 것으로 이해된다. 상한치는 용융가공도 등을 고려하여 정한다.

용융유동지수(MFI)는 용융가공도의 표시계로 유리하다. 본 발명에 있어서, MFI값은 210℃ 및 2.16kg에서 ASTM D1238-95 에 따라 측정한다. 바람직한 본 발명의 조성물은 2 내지 30의 MFI 특히 8 내지 20, 더욱

바람직하게는 12 내지 16의 MFI를 나타낸다. MFI 하한값은 점도와 기재에 대한 접착력을 고려하여 한정한다.

폴리락티드 고분자의 다분산성지수(PDI)는 대체로 측쇄형성 혹은 교차결합에 대한 함수이다. 선형폴리락티드는 중량평균분자량을 수평균분자량으로 나눈 값으로서 정의된 PDI가 약 2.0 이었다. 가교화 혹은 교차결합량이 증가하면 PDI가 증가하므로 유리하다. 바람직한 조성물은 2.5이상 특히 2.9를 초과하는 정도의 PDI를 가진다.

선형폴리락티드는 Mz/Mn비가 3 정도인 것으로 예상된다. 본 발명의 물질은 이와 대조적으로 Mz/Mn비가 6 특히 7을 초과하고, 더 바람직하게는 약 8을 초과한다. 실시예6과 도 8 및 9에서 보는 바와 같이, Mz/Mn비가 큰 폴리락티드고분자는 주형팽창도가 향상되고 벽인이 감소하였다. 실시예6에서 기술된 퍼옥시드 교차결합법을 이용한 폴리락티드 고분자조성물에서 Mz/Mn 비가 11정도로 크게 나타난다. 이 조성물은 물론 이보다 큰 값을 가지는 물질이 유리할 것임은 확실하다.

퍼옥시드 교차결합은 실시예6-8에서 설명한 바와 같으며 미국특허 5,594,095와 같이 코팅용 폴리락티드 제조에 바람직한 방법이다. 미국특허 5,594,095의 내용(컬럼15, 라인21-59)을 참조한다. 코팅용 폴리락티드를 제조하는 또다른 방법을 이용할 수도 있으며 적절한 주형팽창도는 적절한 MFI에서의 값이다.

퍼옥시드 교차결합은 특히 고분자 분자량에 비례하는 반응도 때문에 특히 효과가 우수할 것으로 보인다. 고분자 분자들은 교차결합경향이 크며 따라서 Mn의 소규모변화시에도 Mz는 급속증가할 것이다.

퍼옥시드는 폴리락티드고분자와 무수혼합하는 것이 바람직하며 사용할 때 2중나사형 압출기에서 퍼옥시드에 적절한 온도에서 합성한다. 전형적으로, 온도는 180 내지 210 이 바람직하다. 퍼옥시드 대 고분자의 몰비는 통상 0.01:1 내지 10:1 (더 바람직하게는 0.05:1 내지 3:1)이다. 퍼옥시드가 이수준일 때 흐름학상의 개선을 가져오며 충분한 고분자반응을 일으킨다. 이 경우, 고분자의 수평균분자량은 10% 정도만 증가하나, 중량평균분자량은 20%이상 증가한다. 퍼옥시드 대 고분자의 몰비가 10:1 정도이면 보통의 시스템에서 과도한 겔화현상이 일어날 것으로 예상된다. 상기의 가장 바람직한 몰비는 0.1:1 내지 0.4:1 정도이다. 이는 대체로 전체조성물의 중량을 기준으로 할 때 0.05 내지 0.2중량%에 해당하는 것이다. 상기 몰비는 대체로 0.005 내지 0.03중량%와 또한 1.5 내지 5중량%에 상응할 것으로 예상된다.

출원인은 광학순도를 코팅용 폴리락티드에 부여하는 것이 유리하다는 점을 발견했다. 대체로, 광학순도는 결정도 증가를 가져온다. 앞서 검토한 바와 같이, 결정도가(10J/g 이상)증가하면 바람직한 성질을 얻을 수 있다. 특히 반결정형 펠릿은 비정질 폴리락티드 펠릿에서 통상 일어나는 점착 혹은 블록화문제를 피할 수 있다. 반결정형폴리락티드 펠릿의 유리전이온도가 높을수록 이 장점에 기여한다. 더욱더, 반결정형 폴리락티드를 비정질 폴리락티드보다 더 높은 온도에서 건조할수도 있다. 그러나, 광학순도는 코팅물 같이 도포될 때는 결정화반응을 크게 일으키지 않는다. 즉, 코팅물에서의 결정화에는 바람직하지않다. 일반적으로, 코팅물의 결정화는 수축성과 투명성에 영향을 미치는 것이며 열밀봉시 고온을 필요로한다. 코팅용 폴리락티드는 S-락트산잔유물의 광학순도를 90 내지 99.5%, 더 바람직하게는 92 내지 98% 특히, 95 내지 96.5% 정도로 유지한 것이다. 이와 또달리, 코팅용 폴리락티드의 광학순도는 R-락트산잔유물에 있어서 3.5 내지 5이다. 이값은 변화할 것으로 예상된다. 즉, 광학순도형 코팅용 폴리락티드는 고R-락트산잔유물 및 저S-락트산잔유물에서 얻어진다.

코팅처리에 사용하기 바람직한 폴리락티드고분자는 용융-안정성인 것이 바람직하다. 이에, 폴리락티드 고분자는 비교적 락티드개조 및 용융처리시의 탈중합반응에서 안정해야한다. 이점에 있어서 용융안정성을 설명한 미국특허 5,338,22 및 5,339,822 및 5,525,706을 참조한다.

또한, 바람직한 용융안정성 폴리락티드 조성물은 2중량% 미만의 락티드농도 특히 약 1.0중량% 더 바람직하게는 0.5중량% 미만의 락티드농도를 포함한다. 또한, 용융안정성을 확보하기 위해 락티드농도를 약 0.3 중량% 이하로 하는 것이 더욱 바람직하다. 그밖에도, 용융과정에서의 락티드생성량 특히 압출기를 통한 생성량은 약 2중량% 미만이다. 물론, 용융안정성이 더 큰 것은 용융처리량을 감소시킨 결과이다. 따라서, 용융안정성 폴리락티드 고분자에 있어서, 용융처리시 약 1중량% 이하의 락티드, 특히 0.5중량% 이하의 락티드를 생성한다고 예상된다. 잔유락티드량이 적은 것이 용융안정도를 유지하는데 매우 중요한 반면, 또다른 첨가물을 추가해서 용융안정도를 제공하는 방법도 있다. 첨가물의 종류는 상술한 특허의 내용에서 기술된 것들이다. 예로서 폴리락티드 고분자 안정화제로서 타르타르산을 사용하는 것도 있다. 카르복실산 첨가시 용융과정에서 폴리락티드고분자의 안정성이 개선되는 기능이 있다.

폴리락티드고분자는 수분에 민감하다고 하였다. 따라서, 폴리락티드 고분자의 수분함량을 고분자가 용융 안정되는 수준으로 감소시키는 것이 필요하다. 코팅용 폴리락티드 고분자를 처리장치에 공급할 때는 폴리락티드 고분자를 인라인건조기에 통과시켜 수분함량을 약 500ppm, 특히 200ppm이하로 감소시켜야한다. 가장바람직한 수분량은 100ppm미만, 더 바람직하게 50ppm 이하가 되는 것이다. 바람직한 코팅조작에 있어서, 폴리락티드고분자는 인라인 인발단계 및 고분자용융단계 사이에서 대기중에 노출되지 않도록 한다.

상기에서 검토한 바와 같이, 종이코팅조건은 락티드개조 및 분자량감소를 촉진하는 최적의 조건이다. 이결과, 종이코팅시의 조건은 고분자분해에 유리하다. 출원인은 용융안정도를 필름형성 혹은 성형시 요구되는 용융안정도 요구치 이하로 개선하는 것이 바람직함을 발견하였다.

## C. 공중합체

락트산잔유물을 함유하는 고분자는 공중합체를 포함하며 대체로 락트산, 락티드, 혹은 그의 조합물을 포함한 단량체로 제조한다. 락트산잔유물 함유 고분자로 부르는 고분자는 폴리(락티드)고분자, 폴리(락트산)고분자, 또한 임의의 혹은 또는 락티드 및/또는 락트산의 블록공중합체 같은 공중합체들을 포함한다. 락트산잔유물 고분자를 형성할 락트산 성분들은 L-락트산 및 D-락트산을 포함한다. 락트산잔유물 함유고분자를 형성할 락티드성분은 L-락티드, D-락티드 및 메소-락티드를 포함한다. 특히 바람직한 공중합체는 L-락티드잔유물과 D-락티드잔유물을 모두함유하는 잔유물 같이 공량체를 포함한다.

점도변형 폴리락티드는 주형팽창성을 향상하기 위해 제공된다. 이들 고분자는 미국특허 5,359,026 및 미국출원 08/729,723 (1994년 7월 27일)에서 상세히 설명하였다 ("점도변형 락티드 고분자조성물과 그 제조

방법"). 점도변형 폴리락티드고분자는 점도감소, 용융강도증가 등의 바람직한 처리특성을 갖고 있기 때문에 중요하다.

특히 바람직한 점도변형 폴리락티드 고분자는 에폭시화처리오일 및 에폭시화처리 간장공오일 등 에폭시화된 다관능성오일 및 락티드의 공중합체를 포함한다. 여러경우에서, 고분자는 0.1 내지 0.5중량%의 에폭시드화 다관능성오일 및 용융된락티드단량체로 제조하는 것이 바람직하다. 촉매를 첨가할 수도 있으며 그 혼합물은 160℃ 내지 200℃에서 중합된다.

다양한 종류의 성분 혹은 반응물을 폴리락티드고분자에 첨가할 수 있으나 반드시 이들을 넣어야 반복단위로 만들 수 있는 것은 아니다. 한가지 성분 혹은 잔유물이 여러성분 혹은 잔유물의 존재에 상응하는 농도로 고분자에 존재하는 것을 반복시킬 필요가 없다.

다른 바람직한 공중합체는 다른 생분해성 고분자 특히 지방족 폴리에스테르와 PLA의 공중합체를 포함한다. 공중합체를 형성할 한가지 바람직한 방법은 중합후공정 특히 반응성압출에서 에스테르교환반응이나 커플링반응을 통하는 것이다. 퍼옥시드 존재하의 압출은 비선형고분자 분자들 형성과 동시에 커플링을 제공하는 한가지 방법이다. 또는, 락티드와 다른 고리형에스테르, 고리형에테르, 고리형에스테르-아미드의 공중합체도 가능하다. 이경우의 공량체는 글리콜라이드, 파라디옥사논, 모르폴리딘, 디옥세판-2-온, 디옥사논(p-디옥사논 등), 락톤(엡실론-1,4-디옥산-2,5-디온 등) 혹은 에스테르-아미드(모르폴린-2,5-디온 등)을 가진 락티드를 포함한다. 공중합체에 있어서, 미국특허 5,359,026의 내용을 참고한다. 또한 락트산과 다른 히드록시산 혹은 히드록시 및/산말단의 저분자량 폴리에스테르의 공중합체도 가능하다. 지방족폴리에스테르 혹은 폴리에스테르-아미드가 바람직하다.

#### D. 기타 성분들.

폴리락티드 고분자조성물은 또다른성분 혹은 첨가제 예를들어, 가소제, 흐름변형제, 결정성변형제, 향산화제, 접착성개선 첨가제, 안정화제, 안료, 핵형성제 등을 포함할 수 있다.

#### 가소제

대부분의 락트산잔유물 함유 고분자에서, 유리전이온도는 가소제성분을 고분자조성물 중량에 대해 0.5 내지 20중량%로 첨가하여 원하는수준까지 저하시킬 수 있다고 알려졌다. 일반적으로, 충분한양의 가소제를 첨가하여 Tg를 적정수준으로 감소시킬 수 있다. 가소제량은 1중량% 이상 특히 약 2중량% 이상이 유연성 및 연성도를 충분히 확보하기에 적절하다. 따라서, 가소제사용시 1 내지10중량%의 농도를 제공한다.

가소제 선택에는 여러 가지 기준이 고려된다. 특히, 필름형성시 노출되는 고분자 표면적이 크기 때문에 가소제는 다량취발되지 않는 것이 바람직하다. 연기발생의 감소와 함께 플레이팅 감소결과도 나타난다. 가능한한 생분해도를 증가시키는 것이 바람직하며 생분해성, 무독성, 수지와와의 용화성 및 비교적 큰 비취발성 등을 가진 가소제를 사용하는 것이 유리하다.

일반적인 종류의 알킬이나 지방족에스테르, 에테르 및 다관능성-관능성 에스테르 및/또는 에테르인 가소제를 사용한다. 여기에는, 알킬 포스페이트 에스테르, 디알킬에테르 디에스테르, 트리카르복실 에스테르, 에폭시화오일 및 에스테르, 폴리에스테르, 폴리글리콜 디에스테르, 알킬 알킬에테르 디에스테르, 지방족 디에스테르, 알킬에테르 모노에스테르, 시트레이트 에스테르, 디카르복실에스테르, 식물성오일 및 그 유도체, 또한 글리세린의 에스테르 등이 여기에 포함된다. 바람직한 가소제는 트리카르복실에스테르, 시트레이트 에스테르, 글리세린의 에스테르와 디카르복실에스테르이다. 더욱 바람직하게는 시트레이트 에스테르이며 이는 이들 에스테르의 생분해성이 우수하기 때문이다. 이들 가소제는 시판하는 Citroflex A-4<sup>R</sup>, Citroflex A-2<sup>R</sup>, Citroflex C-2<sup>R</sup>, Citroflex C-4<sup>R</sup> (Morflex 중에서) 등이다.

취발성은 가소제의 증기압으로 측정한다. 적절한 가소제는 복수충구조를 형성하기위해 필요한 처리공정 내내 조성물속에 존재하고 따라서 상기 구조가 이용될 때 원하는 성질을 제공할 수 있도록 비취발성이 커야한다. 과잉취발성은 처리장치에 나쁜 영향을 미칠 수도 있으며 그결과 부적절한 가소제이동현상이 생기기도 한다. 바람직한 가소제는 170℃에서의 증기압이 10mmHg 미만, 특히 200℃에서의 증기압이 10mmHg 미만, 더 바람직하게는 200℃에서의 증기압이 1mmHg 미만인 것이다.

락트산잔유물 함유 고분자에 결합되는 내부가소제 역시 본 발명에서 사용할수 있다. 그 예로서 고분자에 결합할 수 있는 에폭시화물을 들 수 있다. 상온에서 고체상태인 가소제를 추가로 사용할 수도 있다.

#### 핵형성제

본 발명에서, 고분자조성물은 미분주사열량측정법(DSC)로 분석했을 때 순수 용융흡열량이 10J/g 이상으로 나타나는 경우 반결정형이라고 판단한다. 고분자조성물층이 반결정형인지 확인하기위해, Mettler 의 미분주사열량측정계에서 시험한다. 결정도 시험에 관한 상세내용은 당업계의 전문가에게 잘알려져 있으며 미국출원 08/110,394 (1993년 8월 23일)을 참조한다.

반결정형 코팅(10J/g 이상)이 필요한 경우, 핵형성제를 첨가한다. 핵형성제는 선택적인 가소제, 미립분열된 무기물, 유기화합물, 유기산의 염 및 이미드와 또한 폴리(락티드)의 처리온도보다 높은 용점을 가진 미립분열된 결정형고분자 등을 포함하기도 한다. 유용한 핵형성제의 예를들면, 석고, 사카린의 나트륨염, 규산칼슘, 벤조산나트륨, 티탄산칼슘, 질화붕소, 코퍼 프탈로시아닌, 이소택틱 폴리프로필렌, 저분자량 폴리(락티드) 및 폴리부틸렌 테레프탈레이트 등이 있다. 반결정형코팅물은 고온능력(내열성 개선)과 차단성향상이 요구되는 경우에 적절하다. 반결정형 코팅물이 필요한 분야의 예는 뜨거운 음료를 담는 컵, 버거포장지, 또한 이동용 음식포장용기 등이다.

비정질 코팅물이 필요한 경우가 많다. 비정질 폴리락티드코팅물은 대개 우수한 투명도를 제공한다. 반결정형 폴리락티드코팅물은 불투명하거나 백색이다. 비정질 폴리락티드코팅물은 대체로 수축하지않는 코팅물을 제공할 때 유리하다. 대조적으로, 응고시 결정화하는 비정질코팅물인 경우 종이를 말리게한다. 물론, 종이를 말리게하지 않는 코팅물을 제공하는 것이 바람직하다. 이러한 코팅물은 폴리락티드 고분자조성물을 도포하는 경우에 비정질코팅물로서 수득할 수 있으며 비정질코팅물로 응고한다.

비정질 폴리락티드 코팅물은 열밀봉효과가 중요시되는 경우에 바람직하다. 상기와 같이, 열밀봉성은 폴리락티드코팅물을 가압융용시켜 열밀봉체를 제공한다. 이는 컵제조시 중요한 특징이다. 대체로 비정질 폴리락티드 코팅물은 유리전이온도보다 높은 온도에서 열밀봉된다. 따라서, 폴리락티드 코팅물을 160℃ 이상으로 가열하여 열밀봉체를 제공할 수 있다. 이결과 접착제를 사용치않거나 사용량을 줄일 수 있다.

비정질 폴리락티드 코팅물은 또한 예컨대 반결정형 폴리락티드보다 빨리 분해되는 코팅물을 제공해야할 경우에 바람직하다. 대체로, 비정질구조는 반결정형 폴리락티드보다 배합조건하에 더 신속히 배합된다.

비정질코팅물은 또한 반결정형 보다 유연성이 더 우수하다. 이는 예컨대 코팅지를 뒤로 말아 컵의 테두리를 형성하려할 때 매우 중요한 특징이 된다. 또한,이경우 코팅물이 찢어지지 말아야한다. 그밖에도, 비정질 폴리락티드코팅물은 반결정형 폴리락티드코팅물과 비교할 때 종이에 대한 접착력이 더 우수하다.

#### 충전제

소량의 충전제는 보관 및 운반과정에서 코팅지제품의 점착 혹은 블록화를 막기위해 필요하다. 무기충전제는 점도와 무기물 특히 표면변형이 있거나 없는 것을 포함한다. 이의 예로서 활석, 규조토, 실리카, 운모, 카올린, 이산화티타늄, 규회석 등이 있다.

유기충전제는 각종 목질 및 농작물을 변형이 있거나 없는 상태로서 포함된다. 예를들면, 셀룰로오스, 밀, 전분, 농작물, 글루틴, 땅콩껍질, 나뭇껍질, 옥수수대껍질, 구아검 등이 있다. 바람직한 유기충전제는 재생성 원료에서 나온 것 및 생분해성재료이다. 충전물은 단독 혹은 2개이상의 충전물의 혼합물로서 사용될 수 있다. 바람직한 충전제농도는 10중량% 이하 더 바람직하게는 5중량% 이하의 것이다.

#### 표면처리

표면처리는 블록화 감소를 위해 필요하다. 이러한 처리제는 폴리락티드 코팅물과 인접면 사이의 표면접촉을 감소시키는 재료로 표면을 청소하는 것이다. 표면처리제의 예를 들면 활석, 실리카, 옥수수전분, 콘밀, 라텍스구 기타 입상물을 들 수 있다. 또다른 표면처리법은 화학적 혹은 물리적처리가 있다. 이 처리법은 방전 및 불꽃처리법을 포함하며 이는 폴리(락티드)기초 코팅물의 표면에너지 증가시킨다. 방전 및 불꽃처리는 종래방법이며 "Film Extrusion Manual" (상기차조, p.129-150)에서 설명하였다. 폴리락티드코팅물이 방전 혹은 불꽃처리되는 대부분의 분야에서, 약한 방전처리시 폴리락티드 표면에너지가 45-50dyne 정도로 예상된다.

#### 윤활제

응용분야에 따라, 코팅물은 활주성이 우수해야한다. 윤활성고체 특히, 플루오르고분자분말 혹은 흑연 등을 재료에 첨가하여 활주성을 높이기도 한다. 지방산 에스테르나 탄화수소 왁스가 용융상태에서 윤활제로 통상 사용되고 있으며 점차 농도를 높일 경우 영구적인 윤활효과를 얻을 수 있다. 어떤 첨가제는 냉각상태에서도 표면에서 너무 강력하게 확산하여 균일성을 확인할 수 없을 정도로 얇은 코팅물을 형성한다. 따라서, 이러한 활주제는 자동포장기계에서 사용하는 코팅물제조시 매우 중요하다. 바람직한 윤활제는 1000ppm 중량 정도로 첨가할 경우 압출기나사 조작에 필요한 전류량을 약 10 내지 15% 까지 감소시킬 수 있는 것으로 밝혀졌다. (윤활제없을 때의 전류와 비교하여)

본 발명에서 사용할 수 있는 내부윤활제에는 지방산에스테르, 아마이드, 금속염과 비누, 또한 파라핀이나 탄화수소왁스 등이 포함된다. 윤활제의 예로서 스테아르산아연, 스테아르산칼슘, 스테아르산알루미늄, 스테아르산아세테이트, 화이트 비스왁스, 캔델리아왁스, 고MFI LDPE, 이스트맨 에폴린N21, 이스트맨 에폴린E20, 또한 록시올H0B7119 등을 들 수 있다. 바람직한 내부윤활제는 스테아르산 알루미늄과 스테아르산아세테이트이다.

천연 및 합성왁스와 이들을 종이코팅분야에서 사용하는 것으로서 윤활성, 블록차단성, 광택개선 등의 효과를 제공할 수 있다.

#### 정전기 방지제

정전기방지제를 본 발명에서 사용할 수 있다. 이 방지제는 양이온, 음이온 및 무이온성 작용제로 분류할 수 있다.

양이온화합물에 있어서, 활성분자부는 보통 긴 알킬잔유물(즉,4가양모늄, 포스포늄이나 술포늄)을 함유하는 큰 부피의 양이온로 구성되며 따라서 4차기가 고리계에서 발생한다 (즉, 이미다졸린). 대부분의 경우에서, 음이온은 4차화 과정에서 생긴 염화물, 메토황산염 혹은 질산염이다.

음이온화합물에 있어서, 활성분자부는 음이온 즉 알킬 술포산염, 황산염 혹은 인산염, 디티오카르바메이트나 카르복실산염 등이 대부분이다. 알칼리금속은 양이온 역할을 한다.

무이온성 정전기방지제는 전하를 띠지않는 표면활성분자들로서 상술한 화합물보다 극성이 훨씬 작으며 폴리에틸렌글리콜 에스테르나 에테르류, 지방산에스테르나 에탄올아미드류, 모노-혹은 디글리세리드나 또는 에티옥실레이트 지방아민 등이 속한다.

#### 계면활성제

코팅물을 변형하여 수분전달성을 변화시켜야하는 경우도 있다. 계면활성제를 웨브에 첨가시켜 수분전달성을 증대시킬 수 있다. 계면활성제 종류는 양이온성, 음이온성 및 무이온성 작용제로 나눌 수 있다.

#### 안료

안료와 염료 혹은 색형성제를 필요에 따라 첨가할 수 있다. 이것의 예로서 이산화티타늄, 점토, 탄산칼슘, 활석, 운모, 실리카, 규산염, 철산화물 및 수산화물, 카본블랙 및 산화마그네슘을 들 수 있다.

#### 접착력개선 첨가제

기재에 대한 코팅물의 접착력을 증대 혹은 강화시키기 위한 개선첨가제를 제공해야하는 경우도 있다. 이러한 첨가제를 점착성첨가제라고 한다. 이들 첨가제는 용융폴리락티드 고분자의 점도를 저하시키고, 이에 의해 기재 특히 종이에 대한 폴리락티드고분자의 접착력을 향상하는 성향이 있다. 바람직한 첨가제의 예로서 가소제, 락트산 올리고머, 저분자량 폴리락티드 및 점착성수지 등을 들 수 있다. 바람직한 첨가제는 비교적 극성이 있고 또한 폴리락티드와 유사한 용해도를 갖는 것이다. 용해도는 약  $5\text{cal}^5/\text{cm}^3$  범위에 있다. 이들 첨가제는 1 내지 10중량% 더 바람직하게는 3 내지 8중량%로 첨가하는 것이 바람직하다.

#### 촉매

본 발명의 폴리락티드 조성물 제조에 있어서, 락티드 중합반응을 촉매화한다. 락톤의 고리개방 중합반응에서 사용할 수 있는 다양한 촉매가 문헌상에 나와있다. 이들중에는 비제한적으로,  $\text{SnCl}_2$ ,  $\text{SnBr}_2$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{SnBr}_4$ , 알루미늄알콕시드, 주석알콕시드, 아연알콕시드,  $\text{SnO}$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{Sn}$ (2-에틸 헥사노에이트),  $\text{Sb}$ (2-에틸 헥사노에이트), (때로 옥토에이트라고한다)  $\text{Ca}$  스테아르산염,  $\text{Mg}$  스테아르산염,  $\text{Zn}$  스테아르산염, 또한 에트라페닐린 등이 있다. 출원인은 또한  $180^\circ\text{C}$ 에서의 락티드 중합반응용 촉매로서 다음의 것을 시험했다.: 틴(II)비스(2-에틸 헥사노에이트) (Atochem사의 Fascat2003, Air Products사의 DABCO T-9 가 현재 시판중이다), 디부틸틴 디아세테이트(Fascat 4200<sup>R</sup>, Atochem), 부틸틴 트리스(2-에틸 헥사노에이트)(Fascat 9102<sup>R</sup>, Atochem), 수화 모노부틸틴 옥사이드(Fascat 9100<sup>R</sup>, Atochem), 안티모니 트리아세테이트(S-21, Atochem), 또한 안티모니 트리스(에틸렌 글리콜시드)(S-24, Atochem) 등이 있다. 이들 촉매중 틴(II)비스(3-에틸 헥사노에이트), 부틸틴 트리스(2-에틸 헥사노에이트) 및 디부틸틴 디아세테이트가 가장 우수한 효과를 나타냈다.

#### 광택유

윤활성을 부여하기 위해 또한, 친수성을 변화시키고, 정전특성 및 응집성에 변화를 주기위해 표면처리제를 도포하는 것도 유용하다. 이러한 표면처리제의 예로서 광택유가 있다. 광택유는 상기한 섬유성질을 향상시키기도 하나 또한 다운스트림 섬유공정에도 영향을 미친다. 상기공정은 직조 및 카딩작업 등을 포함한다. PLA에 사용할 수 있는 광택유의 예로서는 스테아르산염 혹은 기타의 시판하는 오일류가 있다.

#### 퍼옥사이드(과산화물)

바람직한 퍼옥사이드는 디알킬 퍼옥사이드이다. 이것의 예를들면;  $\alpha, \alpha'$ -디(t-부틸퍼옥시)디이소프로필벤젠; 2,5-디메틸-2,5-디(t-부틸퍼옥시)헥산; t-부틸커밀 퍼옥사이드; 디-t-부틸 퍼옥사이드; 또한 2,5-디메틸-2,5-디(t-부틸퍼옥시)헥산-3 등이다. 2,5-디메틸-2,5-디-(t-부틸퍼옥시)헥산은 R.T.Vanderbilt사의 Varox DBPH-50 혹은 Elf Atochem사의 루페르코101-XL 등으로 시판되고 있는 제품이 바람직하다.

#### 기타의 고분자

상술한 바와 같이, 다양한 종류의 고분자를 본 발명의 폴리락티드와 혼합할 수 있다. 폴리락티드와 혼합할 수 있는 고분자의 예를 들면 폴리올레핀, 폴리아미드, 방향족/지방족 폴리에스테르 등이 있으며, 상기 폴리에스테르종류에는 폴리부틸렌 테레프탈레이트 및 폴리에틸렌 테레프탈레이트 및 이들의 혼합물이 있다. 기타첨가할 고분자로서 구조붕괴된 전분조성물 및 다가알코올류와 그 유도체, 히드록시프로필 셀룰로오스유도체, 셀룰로오스 에스테르, 생분해성 지방족폴리에스테르, 에테르, 우레탄, 또한 생분해성 지방족-방향족 폴리에스테르 등이 포함된다. 구조붕괴된 전분조성물의 예로서, 전분과 Mater-Bi 로 시판중인 Novamont사의 에틸렌비닐알코올(EVOH)이 있다. 다가알코올과 그 유도체의 예로서 역시 적절한 가소제에 의해 변형된 폴리비닐알코올, 즉 글리세롤, 에틸렌글리콜, Air Products and Chemical사의 Vinex로 시판 중인 폴리(알켄옥시)와 혼합하여 사용하는 폴리비닐알코올이 있다. 히드록시프로필 셀룰로오스 유도체의 예로서 Hercules사의 KLUCEL로 시판중인 히드록시프로필 셀룰로오스 무이온성 셀룰로오스 에테르를 포함한다. 셀룰로오스 에스테르의 예로서 셀룰로오스 아세테이트(Eastman사 제품으로서 프로프리오네이트와 부티레이트가 혼합된 Tenites), 셀룰로오스 아세테이트 프로프리오네이트 및 셀룰로오스 아세테이트 부티레이트 등이 있다. 생분해성 지방족 폴리에스테르의 예로서는 폴리히드록시 부티레이트(PHP), Biopol인 폴리히드록시 부티레이트-코발레이트(PHBV), Union Carbide사의 Tone인 폴리카프로락탄, Showa사 Bionelle 1000인 폴리부틸렌 숙시네이트, Showa사 Bionelle 3000인 폴리부틸렌 숙시네이트-코아디페이트, 폴리글리콜산(PGA), 각종의 폴리락티드(PLA), 폴리부틸렌 옥살레이트, 폴리에틸렌 아디페이트, 폴리파라디옥사논, 폴리모르폴린피온 또한 폴리디옥시판-2-온 등을 포함한다. 에테르의 예로서 산화폴리프로필렌과 산화폴리프로필렌 및 산화폴리에틸렌의 공중합체, 또한 산화폴리에틸렌의 공중합체를 포함한다. 폴리카보네이트의 예로서 폴리에틸렌 카보네이트, 폴리부틸렌 카보네이트, 또한 폴리트리메틸렌 카보네이트와 그 유도체가 있다. 우레탄의 예로서는 폴리에스테르나 에테르 혹은 그 혼합물로부터 우레탄, 또는 폴리에스테르 및 우레탄으로되어 지방족 폴리에스테르 우레탄을 제공하는 것을 포함한다. 생분해성 지방족-방향족 폴리에스테르는 폴리부틸렌 숙시네이트-코-테레프탈레이트로서 Eastman사 시판제품이나 듀폰사의 Biomax 가 있다.

또다른 PLA 혼합성분 혹은 다성분계필름의 또다른 성분으로 활용할 수 있는 성분은 열가소성수지로서 예컨대, 탄화수소, 폴리에스테르, 폴리비닐알코올, 폴리(아크릴로니트릴)고분자 등을 포함하며 또한 고치환형 셀룰로오스 에스테르를 선택한다. 탄화수소의 예로서는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌이 포함된다. 폴리에스테르의 예로서는 방향족 폴리에스테르 예컨대 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET)와 폴리부틸렌 테레프탈레이트(PBT)가 포함된다.

본 발명에서 사용할 수 있는 고분자는 PLA 및 PLA-기초 고분자, 기타의 생분해성 혹은 수용성 고분자로서 PVA, 다른 락트산함유 고분자(즉, 락트산-기초 폴리우레탄), 폴리카프로락톤(PCL), 폴리프로피오락톤, 셀룰로오스 아세테이트, 글리콜라이드함유 고분자(PGAs), 분해성 폴리에스테르(지방족), 폴리히드록시 프로피오네이트(또는 부티레이트, 카프레올레이트, 헵타노에이트, 발레이트 혹은 옥타노에이트), 폴리에스테르 아마이드, 지방족 디올고분자, 지방족 및 방향족 디카르복실산 또한 가능한 경우 이들의 공중합체와 혼



합물을 포함할 수 있다.

바람직한 고분자의 예로서 폴리부틸렌 숙시네이트 동중합체 중에는 Bionelle 1000™ 이 시판중에 있으며 Showa Highpolymer Co., Ltd.사 제품이다.

#### (B) 일반종이

본 발명에 따르면, 폴리락티드 고분자조성물은 접착대상인 기재상에서 코팅될 수 있다. 기재의 예로서 천연 및 합성지, 고분자필름 또한 알루미늄호일 등을 포함한다. 바람직하게는, 폴리락티드 고분자조성물은 표백 및 미표백 크래프트지, 점토코팅지, 표백 및 미표백 포장용지, 피복 박스보드 등을 포함한다.

다양한 무게의 종이를 활용할 수 있다. 예를들어, 컴제조시 필요한 종이의 무게는 210-250g./sq.m. 이 일반적이다.

#### 실시예1

고광택, 내수성 생분해성 코팅처리한 종이.

분자량 40,000의 폴리(락티드)를 클로로포름에 녹인 20%용액을 50lb 크래프트지(Georgia Pacific) 상에서 15밀리 드로우바아를 이용하여 주조했다. 코팅을 실온에서 24시간동안 건조한 후, 코팅지를 40℃에서 진공오븐에 넣어 고감압상에서 24시간동안 잔류용매를 제거했다. 건조후 코팅두께는 2밀리였다. 그결과로 나온 코팅물은 탁월한 투명도 및 고광택성을 가졌다: ASTM D523-85에 따른 60° 광택도가 83으로 나타났다. 8시간동안 물에 코팅물을 노출시켜도 아무런 외형상의 변화가 없었다. 코팅물의 유연성은 코팅물을 1/8" 맨드렐에 굽힘처리하여 검증하였다.

#### 실시예2

생분해성 종이코팅물의 열밀봉도

20% 폴리(락티드)클로로포름용액을 50lb 크래프트지(Georgia Pacific) 상에서 15밀리 및 25밀리 드로우바아를 이용하여 주조했다. 코팅지를 실온에서 24시간동안 건조한 후 30℃에서 진공오븐에 넣어 고감압상에서 잔류용매를 제거했다. 건조후 코팅두께는 각각 2밀리와 4밀리였다.

코팅지에 있어서 미코팅지에 대한 열스케일형성도를 1" 폭의 시험편을 이용해 검사하였다. Sencorp Heat Sealer 모델 12-As/I를 사용하여 1x12" 톱니로 예압을 일정시간 및 온도에서 가하였다. 1"폭의 코팅지를 동일크기의 미코팅지에 깔았다. 압력을 60에서 80psi로, 온도를 200 내지 280℃로, 또한 시간을 0.5에서 1.5초로 각각 변화시켰다. 시험편은 실온에서 냉각하였다. 그결과로 나온 결합의 품질은 수동식 T-벤틀기 시험을 이용하고 기재로부터 섬유를 찢는 정도를 가시적으로 판단하여 평가했다.

시험편에 대해 코팅물상에서 미코팅스트립의 섬유찢김도가 100%일 경우 "탁월한"열밀봉체(2)라고 판단하고 일부가 찢긴 경우 "우수한"열밀봉체(1)라고하며 섬유찢김도가 전혀 없는 경우를 "나쁜" 열밀봉체(0)라고 한다. 이 시험은 2밀리 및 4밀리 코팅물을 모두 사용하여 시험하였다. An\*은 복수시험의 평균치를 나타낸다. 다음이 그 결과이다:

표 1

0=나쁨 1=우수함 2=탁월함									
* = 복수회시험의 평균치									
시간(초)									
1.5	0	0	1		2	2			
1.0	0			1	1	1*	2*	2*	
0.5	0		0	0	0	0	0*	0*	1.5*
	220	210	220	230	240	250	260	270	280
온도 (°F)									

코팅물의 열가소성질 때문에, 결합기재를 코팅물 연화시 결합선상에서 열과 응력을 가하여 탈결합하기도 한다.

#### 실시예3

생분해성 코팅물의 pH7에서의 펄프재현도.

클로로포름에 녹인 20% 폴리(락티드)용액을 70lb 크래프트지(Georgia Pacific) 상에서 주조한 후 실온에서 하룻밤동안 건조했다. 30℃에서 진공오븐에 넣어 잔류용매를 제거했다. 건조후 코팅두께는 5밀리였다.

1인치체적 크기의 코팅지조각편을 여러개 준비하고 이것을 와링혼합기 내의 pH7, 140°F의 물 1리터에 넣었다. 고형물함량은 2w/v% 이었다. 코팅지를 저전단조정치에서 8분간 혼합하였다. 코팅지를 No.5 체에 걸러 펄프에서 분리했다. 소량의 섬유가 남아 코팅물에 정착되었으나, 이 혼합물의 배합도는 매우 탁월하였다. 또한 혼합물의 가수분해로 인한 락트산 재현도는 흔적량의 목질섬유의 존재에 의해 장애를 받지 않는다.

#### 실시예4

생분해성 코팅물의 알칼리성조건하의 펄프재현도.

1제곱인치크기의 코팅지 단편을 실시예3과 같이 준비하여 와링혼합기 내 pH10 및 140°F의 물 1리터 속에 넣었다. 고형함량은 2w/v% 이었다. 저전단조정치에서 8분간 교반한 후 섬유를 No.5의 체에 여과시켜 회수하였다. 소량의 섬유가 남아 코팅물에 정착하였으나, 이 혼합물의 배합성이 탁월한 것으로 나타났다. 또한 코팅물 가수분해로 나온 락트산의 재현도는 혼탁량의 목질펄프가 존재해도 장애받지 않았다.

#### 실시예5

##### 코팅물시험

용융안정성 폴리(락티드) 시료 2가지를 연속 종이코팅실험에 사용했다. 초기 락티드농도 0.5중량%에서 폴리(락티드)를 건조 및 탈휘발처리하였다. 폴리(락티드)는 촉매에 대한 단량체가 5000:1의 몰농도비로 된 촉매를 사용하여 락티드로부터 제조하였다. 촉매는 틴(II)비스(2-에틸 헥사노에이트)였다. 안정화제(Weston PMPG)를 0.2중량%로 중합시작시 첨가했다. 첫번째 폴리(락티드)시료는 평균 초기중량분자량이 75,000 이었고 두번째 시료는 105,000 이었다.

폴리(락티드)는 저장기에 넣어 용융했고 그 뒤 주형에 펌핑시켜 May Coating Technologies CLS-300 코팅기 및 50B 벌크용융기를 이용하여 8"의 코팅폭으로 제조했다. 주형은 공기압력에 의해 제위치로 돌아오며 사이의 용융쿠션에 의해 기재위로 뜬다. 기재는 천연 크래프트지로서 기본중량이 50lb, 폭이 12" 이다.

75,000 분자량시험: 고분자를 190-200°C에서 용융펌핑처리했다. 펌프속도는 2.6lb/분이었으며 선속도는 375ft/분 및 75ft/분으로 설정하여 각각 1밀리 및 5밀리의 코팅두께를 제공한다. 5밀리 코팅물에 있어서, 재권선처리시의 온도가 80°C 이었으며 그결과 방출된 코팅필름(MYLAR<sup>®</sup>)를 감아 블로킹현상을 없었다. 후속으로 냉각로울에 보내며 방출필름은 사용하지 않았다.

105,000 분자량시험: 고분자를 215-227°C에서 용융 및 펌프처리했다. 저장기온도 227°C에서 고분자는 현저히 다량의 연기를 방출했다. 펌프속도는 2.6lb/분 으로 설정했고 선속도는 375ft/분 으로 정하여 코팅두께를 약 1밀리로 만들었다. 별도의 시험은 150ft/분 및 500ft/분의 선속도에서 시행하였으며 각각 2.5밀리 및 0.75밀리의 코팅두께를 제공한다.

코팅은 고광택 및 탁월한 종이접착력을 나타냈다. 코팅물은 방수성, 찢기내성, 강도향상 등의 우수한 성질을 나타냈다.

PLA 코팅지(2.5밀리)를 3가지 온도 25, 53 및 63°C에 대해 262.5제곱센티미터의 면적에 도포한 17.5온드의 하중하에서 필름대필름, 종이대필름, 필름대필름(활석 더스트처리)의 기재를 이용하여 차단성을 시험했다. 24시간후 종이대필름 및 필름대필름(활석 더스트처리)는 25, 53 혹은 63°C에서 전혀 차단성을 나타내지 않았으나 필름대필름 기재는 25°C에서 차단성을 나타내지 않은 반면 53°C에서는 차단성을 나타냈다.

#### 실시예6

##### 퍼옥사이드 변형이 미치는 효과

이 실시예에서는 4가지 수지를 2가지 퍼옥사이드 농도로 처리하여 성형필름압출과정에서 Mn, Mz, Mz+1, 용융유동지수(MFI), 주형팽창도, 또한 백인 등의 고분자성질에 미치는 퍼옥사이드 교차결합의 영향을 평가한다. 4개의 수지시료는 A-D로 표시하며 모두 반제품 스케일장치에서 4,000-6,000 파운드의 배치에서 제조했고 이는 공중합작용제로서 0.35wt% 에폭시화 간장공오일(PARAPLEX G-62상표, C.P.Hall Company), 촉매로서 촉매부분 1 대 락티드 80,000(DABCO T-9 상표, Air Products Company)의 틴(II)비스 2-에틸 헥사노에이트), 또한 공정안정화제(전형적으로 G.E. Speciality Chemicals의 TNPP) 등을 함유한다. 중합반응온도는 9-13시간동안 180-200°C였다. 시료는 2중나사 압출기와 와이프 필름 증발기로 탈휘발처리하여 잔류락티드함량을 1중량% 미만으로 만들었다. 고분자는 펄릿화 및 건조하였다.

시험시료는 퍼옥사이드를 (Varox DBPH-50, R.T.Vanderbilt Co., 탄산칼슘:실리카 불활성충전제 1:1 혼합물상의 45중량% 2,5-디메틸-2,5-디(t-부틸퍼옥시)헥산) 0.05중량% 혹은 0.10중량%로 무수고분자펠릿과 혼합한 후 Leisritz 34mm 방전형 2중나사압출기 속에서 10lb/hr의 속도로 압출하여 반응시켜서 제조했다. 압출기는 100rpm 나사속도 및 180°C의 온도하에서 실행하였으며 체류시간은 약 3분이었다. 압출기는 공급부에서 출발하여 11곳에 번호를 달았다. 1번지역의 온도는 160°C, 2번지역은 175°C, 3번-9번지역은 180°C 이었으며 10번-11번은 185°C이었다. 시료는 압출기온도 210°C을 이용하여 제조하였으며 유사한 결과를 얻었다. 다만 데이터상에서 스캐터 현상이 더 커 이것이 열분해현상을 증명해준다 (수평균분자량의 감소). 압출법은 감압하에 실행하여 휘발성분해 생성물을 제거하는 것이다. 수지를 펄릿화, 건조 및 110°C에서 12시간동안 소둔처리하여 펄릿을 결정화한다. 결정형펠릿은 단일나사압출기에서 폴리(락티드)를 처리할 때 나사점착성 문제를 훨씬 적게 일으키는 것으로 밝혀졌다. 대조용시료는 퍼옥사이드 첨가가 없는 것으로서 퍼옥사이드처리시료와 동일한 방법으로 처리하여 동일한 열특성을 제공한다.

시료를 다수성질에 대해 시험했다. 겔투과형 크로마토그래피(GPC)는 Mn, Mw, Mz, Mz+1 등의 각종 분자량 평균치를 결정하는데 사용한다. 이 방법은 종래기술에서 설명한 바와 같다. 주형팽창도 및 용융유동지수를 Tinius Olsen 용융지수계 모델MP993에서 측정했으며, 210°C온도에서 0.825인치직경의 주형을 2.16kg 하중하에서 사용했다. 이 절차는 상술한 바와 같다.

소형 성형필름라인상의 시료 성질을 이용하여 하기와 같이 백인에 대한 분산성을 측정하였다. 1인치의 Killion 단일나사 압출기를 40rpm의 나사속도로 170°C의 온도에서 조작하여 역시 170°C에서 6인치 성형필름주형과 함께 사용하여 필름을 12rpm으로 회전하는 8인치직경의 권선로울상에 압출하였다. 백인은 주형(6인치)의 폭 - 성형필름의 폭을 인치단위로 기록한다.

그 결과는 별첨표2와 도 8 및 9에서 나타내는 바와 같다. 이 데이터에서 백인은 주형팽창도와 큰 상관관계가 있으며 주형팽창도가 클 경우 백인이 작은 것으로 나타났다(도 8). 또한 데이터는 주형팽창도가 Mz/Mn (도 9)와 밀접한 관계를 갖는것도 보여준다. 데이터는 또한 고분자량성분계에서의 증가로부터 퍼

옥사이드와의 교차결합시  $M_z/M_n$ 의 현저한 증가를 보여준다. 넥인은 현저히 감소한다.

표 2

각종PLA등급물의 성질에 대한 퍼옥사이드변형의 효과.

수지	활성도%	MFI	주형팽창도	넥인	$M_n$	$M_w$	$M_w/M_n$	$M_z$
A	0	16.4	1.13	3.9	72300	153900	2.13	290300
	0.05	13	1.26	3.5	74500	181400	2.43	420300
	0.1	13	1.37	3.1	74400	199100	2.68	525400
B	0	13.7	1.14	3.6	71700	175900	2.45	369300
	0.05	8.3	1.55	2.9	72800	230500	3.17	665900
	0.1	7.5	1.7	2.6	71900	257200	3.58	811200
C	0	7.2	1.14	3.4	81900	181200	2.21	359100
	0.05	6.3	1.33	3.4	84100	220300	2.62	529500
	0.1	6.8	1.47	3.0	83800	241000	2.88	673000
D	0	4.3	1.26	3.2	86200	212600	2.47	450900
	0.05	6.6	1.42	2.9	90400	260100	2.88	678000
	0.1	4.9	1.72	2.8	85300	304800	3.57	944700

수지	활성도%	$M_z/M_n$	$M_z+1$	$M_z+1/M_n$	Mn변화율%	Mw변화율%	$M_z$ 변화율%	$M_z+1$ 변화율%
A	0	4.02	489300	6.77				
	0.05	5.64	825500	10.95	3.04	17.87	44.78	66.67
	0.1	7.06	1061100	14.26	2.90	29.37	80.99	116.86
B	0	5.15	656000	9.15				
	0.05	9.15	1290600	17.73	1.53	31.04	80.31	96.74
	0.1	11.28	1505700	20.94	0.28	46.22	119.66	129.53
C	0	4.38	650100	7.94				
	0.05	6.30	1022000	12.15	2.69	21.58	47.45	57.21
	0.1	8.03	1298600	15.50	2.32	33.00	87.41	99.75
D	0	5.23	807400	9.37				
	0.05	7.50	1262000	13.96	4.87	22.34	50.37	56.30
	0.1	11.08	1653700	19.39	-1.04	43.37	109.51	104.82

#### 실시예7

분자량분포에 대한 퍼옥사이드 양의 효과

앞서의 실시예와 유사한 방식으로 제조한 수지를 3가지 다른 퍼옥사이드의 양(Varox DBPH-50, R.T. Vanderbilt Co., 불활성충전제에 대한 45% 2,5-디메틸-2,5-디(t-부틸퍼옥시)헥산)으로 처리했다. 퍼옥사이드 이외에, 1000ppm의 스테아르산알루미늄과 500ppm의 타르타르산을 첨가했다. 재료(대조군을 제외한)는 건조혼합한 후 180℃의 압출기에서 상술한 실시예와 마찬가지로 반응시켰다. 그결과를 표3에서 나타내었다. 데이터를 참조하면 수평균분자량의 변화는 크지않으나 중량평균, Z-평균, 또한 Z+1 평균분자량의 현저한 증가를 관측할 수 있다. 평균치증가는 퍼옥사이드 첨가량에 직접 대응한다. 주형팽창도는  $M_z/M_n$  증가시 증가하였으며 이는 압출코팅조작에 대한 특성개선을 표시하는 것이다. 용융유동지수(MFI)는 퍼옥사이드의 양 증가에 따라 약간 감소한다.

GPC 결과를 이용하여 분자량변화가 발생하는 경우에 대해 더 상세히 확인할 수 있다. 데이터에서 저분자량성분(< 10,000 AMU)는 모든 시료에 있어서 저함량(2.5중량% 미만)으로 남아있었다. 극고분자량성분(> 500,000 AMU)은 퍼옥사이드 처리량 증가와 함께 지속적으로 증가했으며 기본재료에서의 4.6중량%부터 최고처리량일 때의 12.3중량%까지 변화했다.

표 3

분자량분포 및 고분자성질에 대한 퍼옥사이드 변화량의 영향

퍼옥사이드 활성도%	MFI	주형팽창도	Mn	Mw	Mw/Mn	Mz	Mz/Mn	Mz_1
0	13.9	1.1	84300	181100	2.15	328300	3.89	543600
0.1	12.1	1.36	79530	210600	2.65	513600	6.46	981400
0.15	12.3	1.55	81400	234700	2.88	640700	7.87	1205300
0.2	8.5	1.7	81700	257200	3.15	746700	9.14	1356100

퍼옥사이드 활성도%	Mz_1/Mn	Mn변화율%	Mw변화율%	Mz변화율%	Mz+1변화율%	%분자량 < 10,000	%분자량 > 500,000
0	6.45					2.4	4.6
0.05	12.34	-5.66	16.29	56.44	80.54	2.5	8.5
0.1	14.81	-3.44	29.60	95.16	121.73	1.6	10.6
0	16.60	-3.08	42.02	127.44	149.47	1.6	12.3

#### 실시예8

##### 각종수지를 이용한 종이코팅시험

2가지 수지(표4의 A 및 D)는 실시예6과 유사한 방법으로 제조했다. 이들 수지는 다시 2중나사 압출기에서 0.05중량% 혹은 0.10중량% (퍼옥사이드기초)의 Varox DBPH-50 (R.T.Vanderbilt Co.)(불활성담체에 대한 45% 2,5-디메틸-2,5-디(t-부틸퍼옥시)헥산)을 실시예6과 유사한 방식으로 배합하여 변형시켰다. 이 수지성질 및 퍼옥사이드 처리효과는 표에서 보는 바와 같으며 그 결과는 실시예6 및 7에서 상세설명한 바와 유사하다. 특히 퍼옥사이드처리는 Mn의 소량변화시 주형팽창도 및 Mz/Mn을 크게 증가시켰다.

무수결정형수지를 조건에 따라 종이코팅라인에서 가공처리하여 0.6-1.2밀리 두께의 코팅물을 제조하였다. 종이는 50lb 크래프트지 원료였다. 주형폭은 28인치이고 수지배출량은 170lb/hr 으로서 단일주형에 공급되는 2개의 압출기를 사용하여 (2-인치 단일나사는 80rpm, 2.5인치 단일나사는 60rpm) 공급하여 주형 1인치당 6lb/hr의 공급량을 제공한다. 공기틈새는 실제로 가장 적은 3인치가 되도록 조정했다. 일반적으로 저용융온도에서 공기틈새가 작아지면 접착력이 우수하고 고분자에 대한 열응력이 감소한다.

각 수지는 표4에서 구체화한 온도 및 다양한 선속도(ft/분으로 표시)에서 처리했다. 압출기의 동력하중 및 헤드압력을 기록한다. 고회량 퍼옥사이드처리에 대하여 동력요구량 및 헤드압력이 다소 증가하는 것으로 나타난다. 그러나 용융온도를 증가시키면 이 효과를 억제할 수 있다. 동력하중 및 헤드압력은 폴리락티드수지 압출시 중요한 변수가 될 수 있으며 약간의 증가량만 허용가능하다.

코팅시험은 %로 표시되는 넥인(100\*(주형폭-코팅된 폭)/주형폭으로 계산됨) 및 TAPPI접착력(테이프당김 시험, 완전접착시 5 및 전혀 접착되지 않을 때의 1을 기준한다) 또한 과량의 엷지직조구성(1/4인치 이상)이 존재함을 표에 기록하였다.

1차로 기본수지(A 및 D)를 살펴보면 엷지 직조구성이 현저하게 나타나기전 최대 선속도가 200fpm 이고 넥인은 17% 정도였다. 이와 대조적으로, 퍼옥사이드 처리수지는 적어도 300fpm까지 속도를 증가시켜서 처리했으며 엷지 직조구성이 없고 또한 넥인이 11-16% 인 일부 경우 450fpm이었다. 이것은 종이코팅라인의 공급량 및 넥인에 관련된 고분자 및 폐지 감소측면에서 큰 개선효과를 나타내었다. 모든 경우에서 접착력은 선속도 증가시 감소한다. 퍼옥사이드 코팅수지는 속도가 상당히 클 때 기본수지에 대한 접착력이 크게 나타났으며 다만 고온에서 처리된 수지F만 제외된다. 고온조작시 접착력이 증가하는 것을 나타냈다. 실제의 최대선속도는 스케일장치가 크면 더 커지고 고분자 공급속도가 증가하면 더 우수한 접착력을 얻을 수 있다.

표 4

##### 각종 등급의 PLA 퍼옥사이드 변형수지를 이용한 종이코팅시험

수지	활성도%	MFI	주형 팽창도	Mn	Mw	Mn/Mw	Mz	Mz/Mn	Mz+1	Mz+1/Mn	Mn 변화율%
A	0	28	1.16	68000	139600	2.05	239000	3.51	384000	5.35	
B	0.05	16	1.31	72300	177300	2.45	378700	5.21	667000	9.23	6.32
C	0.1	14	1.41	77500	199000	2.57	473000	6.10	900000	11.61	13.97
D	0	12	1.2	83700	175500	2.10	305000	3.64	466500	5.57	
E	0.05	8.4	8.4	88800	226600	2.55	520000	5.86	984600	10.86	6.09
F	0.1	7.4	7.4	85400	246700	2.89	623000	7.30	115100	13.48	2.03

수 지	활성도 %	Mw변화 율 %	Mz 변 화율%	Mz+1변 화율%	압출기 전류	압출기 압력(ps i)	용융 온도 (°F)	선속도 (fpm)	백인 %	비고	TAPPI 접착력
A	0				34	1980	504	150	16		4
								200	17		3
								250	19.6	엠티직조	2
								300	22.3	엠티직조	1
B	0.05	27.01	57.62	83.24	37	2130	507	150	13		4
								200	14		3
								250	15		2
								300	16		1
C	0.1	42.55	97.91	147.25	38	2190	508	150	11		4
								200	12		3
								250	14		2
								300	14		1
								350	14		1
								400	14		1
								450	15		1
D	0				45	2750	508	150	15		4
								200	16.8		3
								250	17.4	엠티직조 (약간)	3
								300	18.6	엠티직조	2
E	0.05	29.12	70.49	106.77	47	2900	512	150	14		4
								200	14		3
								250	15		2
								300	15		1

F	0.1	40.57	104.28	146.73	47	2000	533	150	14		5
								200	15		4
								250	15		3
								300	16		2
								350	16	엣지직조	1

본 발명을 다양한 실시형태로서 설명하였으나 당업자라면 상술한 내용에 근거하여 다양한 변형이나 수정이 가능하다는 것을 알 수 있다. 따라서, 이러한 변형이나 수정형태도 첨부된 청구범위의 사상 및 범위 내에서 본 발명에 포함된다.

### (57) 청구의 범위

#### 청구항 1

종이층과 고분자층으로 구성된 코팅지제품에 있어서, 상기 고분자층은 Mz/Mn비율이 약 6을 초과하는 폴리락티드 고분자조성물을 포함하는 것을 특징으로하는 코팅지제품.

#### 청구항 2

제 1 항에 있어서,

폴리락티드 고분자는 퍼옥사이드변형 폴리락티드 고분자를 포함하는 것을 특징으로하는 코팅지제품.

#### 청구항 3

제 2 항에 있어서,

퍼옥사이드변형 고분자는 폴리락티드 고분자를 알킬퍼옥사이드와 화합시켜 제조한 것임을 특징으로하는 코팅지제품.

#### 청구항 4

제 2 항에 있어서,

퍼옥사이드변형 폴리락티드 고분자는 폴리락티드 고분자를 전체 조성물 총중량에 대해 0.005 내지 0.03중량%의 퍼옥사이드와 화합시켜 제조한 것임을 특징으로하는 코팅지제품.

#### 청구항 5

제 4 항에 있어서,

폴리락티드 고분자는 에폭시화된 간장콩 오일 잔유물을 포함하는 것을 특징으로하는 코팅지제품.

#### 청구항 6

제 1 항에 있어서,

폴리락티드 고분자층의 Mz/Mn 비는 7보다 큰 것을 특징으로하는 코팅지제품.

#### 청구항 7

제 1 항에 있어서,

폴리락티드 고분자층은 약 2를 초과한 용융유동지수에 대하여 약1.25보다 큰 주형팽창도를 갖는 폴리락티드 고분자로부터 형성되는 것을 특징으로하는 코팅지제품.

#### 청구항 8

제 1 항에 있어서,

폴리락티드 고분자층은 약 2를 초과한 용융유동지수에 대하여 약1.4보다 큰 주형팽창도를 갖는 폴리락티드 고분자로부터 형성되는 것을 특징으로하는 코팅지제품.

#### 청구항 9

제 1 항에 있어서,

폴리락티드 고분자 조성물은 점착성수지를 포함하는 것을 특징으로하는 코팅지제품.

#### 청구항 10

종이층과 고분자층으로된 코팅지제품에 있어서, 상기 고분자층은 약 1.25보다 큰 주형팽창도와 또한 약 2보다 큰 용융유동지수를 갖는 폴리락티드 고분자조성물을 압출코팅하여 수득한 고분자조성물을 포함하는 것을 특징으로하는 코팅지제품.

#### 청구항 11

제 10 항에 있어서,

폴리락티드 고분자조성물은 퍼옥사이드변형 폴리락티드를 포함하는 것을 특징으로하는 코팅지제품.

#### 청구항 12

제 10 항에 있어서,

폴리락티드 고분자조성물은 퍼옥사이드변형되지 않은 것임을 특징으로하는 코팅지제품.

#### 청구항 13

제 10 항에 있어서,

폴리락티드층은 약 44dynes/cm보다 큰 표면에너지를 갖는 것을 특징으로하는 코팅지제품.

#### 청구항 14

(a) 결정도가 약 10J/g을 초과하는 폴리락티드 고분자함유 펄릿을 제공하는 단계와;

(b) 상기 펄릿을 용융하여 주형팽창도가 약 1.25보다 크고 용융유동지수가 약 2보다 큰 용융폴리락티드 고분자조성물을 제공하는 단계와; 또한

(c) 상기 용융된 폴리락티드 고분자조성물을 기재상에 압출시켜 코팅된 기재를 제공하는 단계로 구성되는 종이코팅방법.

#### 청구항 15

제 14 항에 있어서,

용융된 폴리락티드 고분자조성물의  $M_z/M_n$  비가 약 6을 초과하는 것을 특징으로하는 종이코팅방법.

#### 청구항 16

제 14 항에 있어서,

용융된 폴리락티드 고분자조성물은 퍼옥사이드변형 폴리락티드고분자를 함유하는 것을 특징으로하는 종이코팅방법.

#### 청구항 17

제 14 항에 있어서,

용융된 폴리락티드 고분자조성물은 에폭시화된 간장콩오일 잔유물을 함유하는 것을 특징으로하는 종이코팅방법.

#### 청구항 18

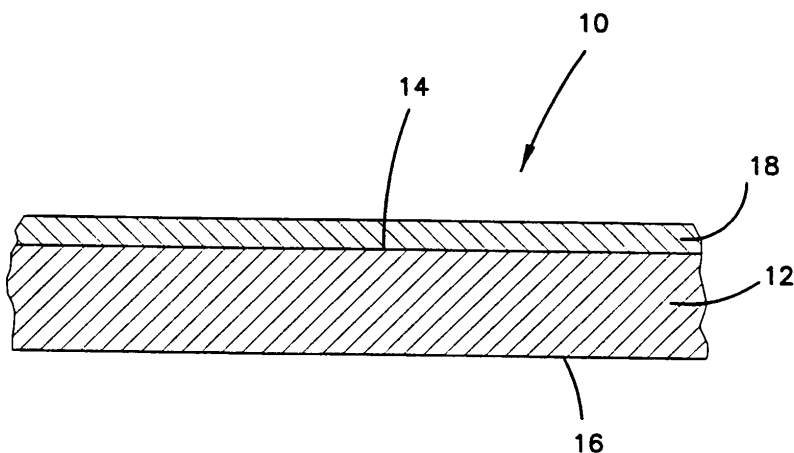
제 1 항에 따른 코팅지제품을 포함하여된 제조물품.

#### 청구항 19

$M_z/M_n$  비가 약 6을 초과하고 또한 용융시 약 2를 초과하는 용융유동지수에 대하여 주형팽창도가 약 1.25를 초과하는 것을 특징으로하는 폴리락티드 고분자조성물.

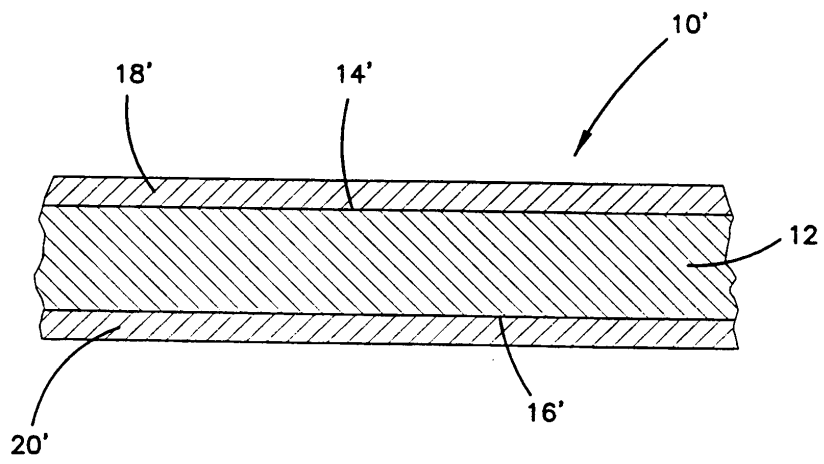
#### 도면

도면1

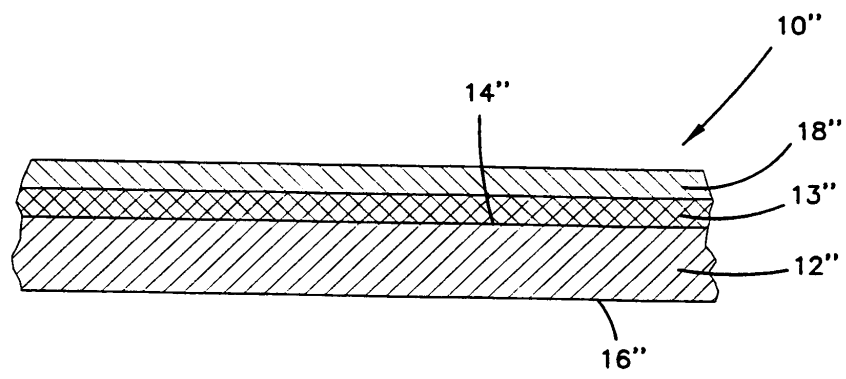




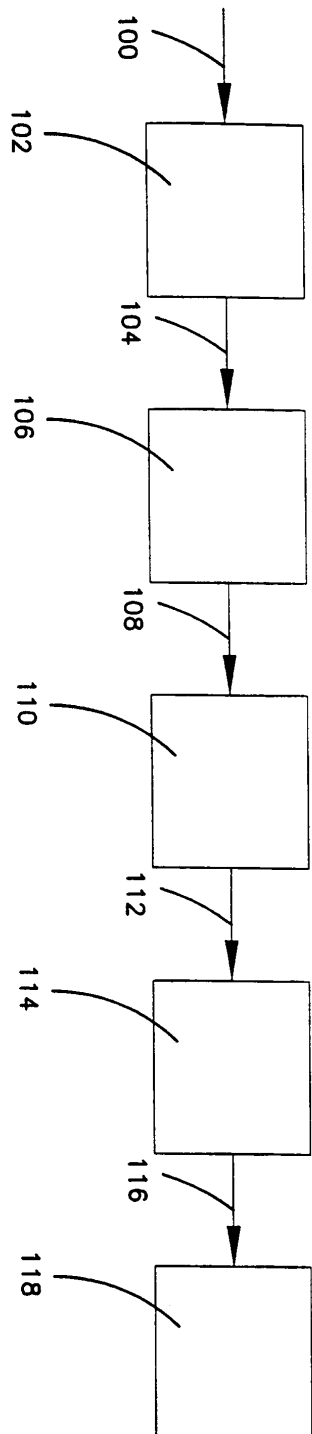
도면2



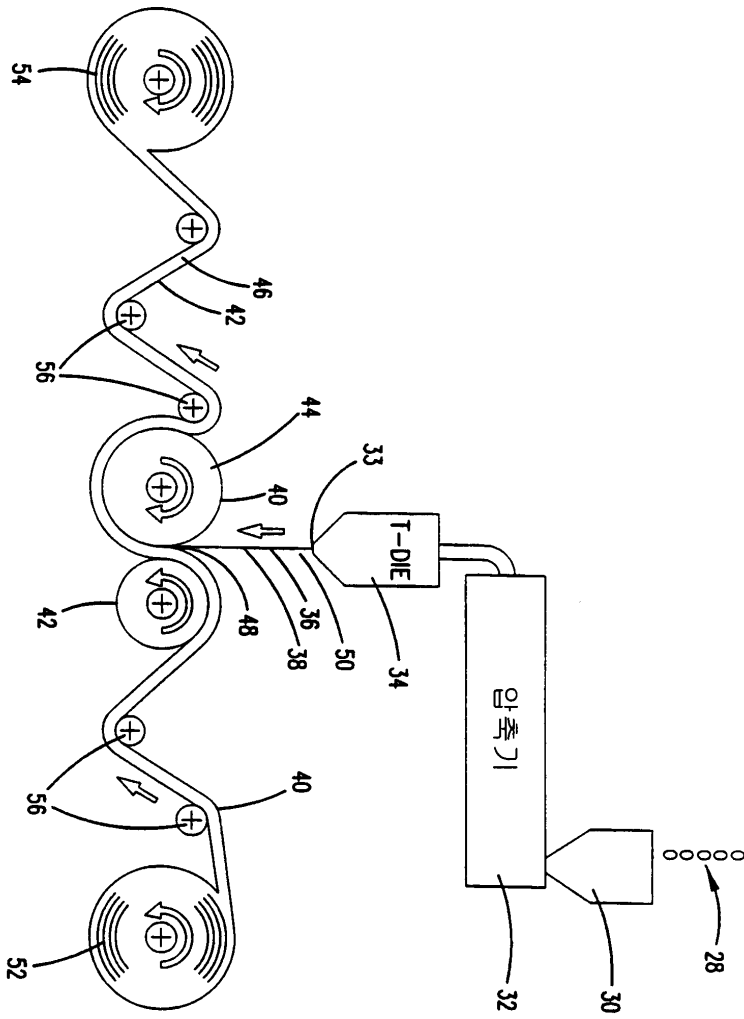
도면3



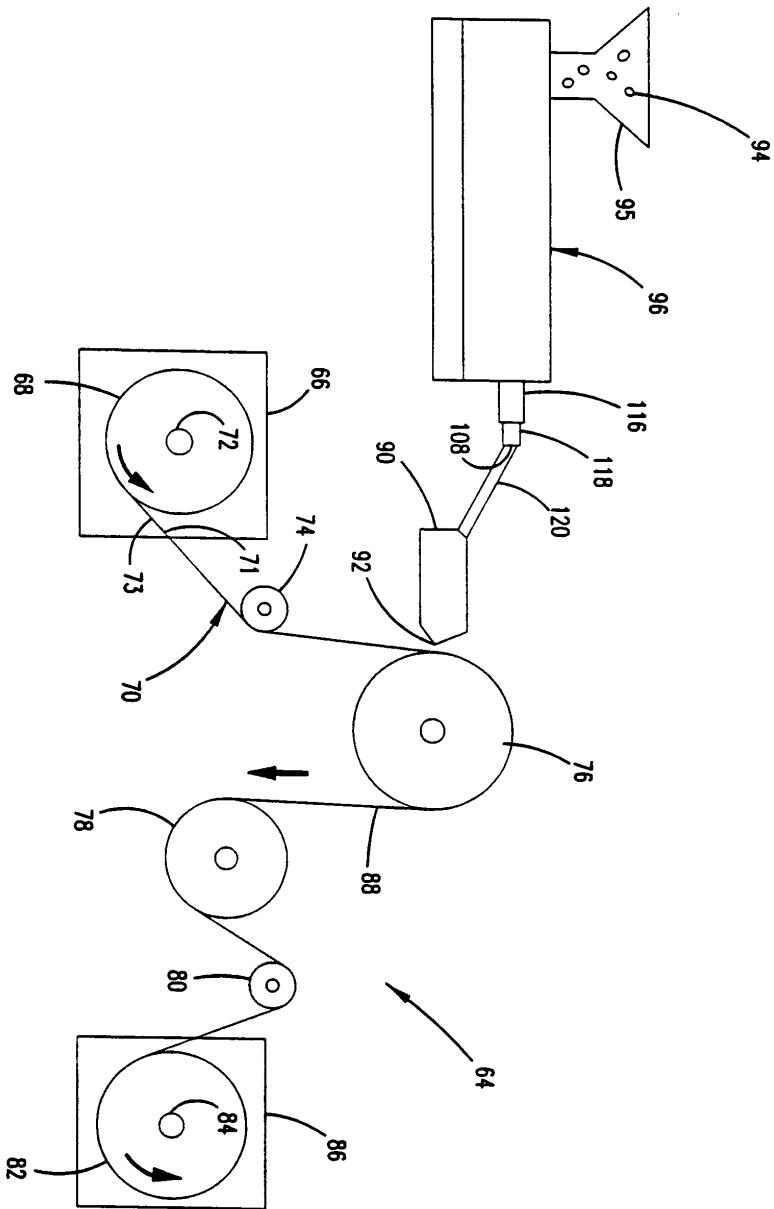
도면4



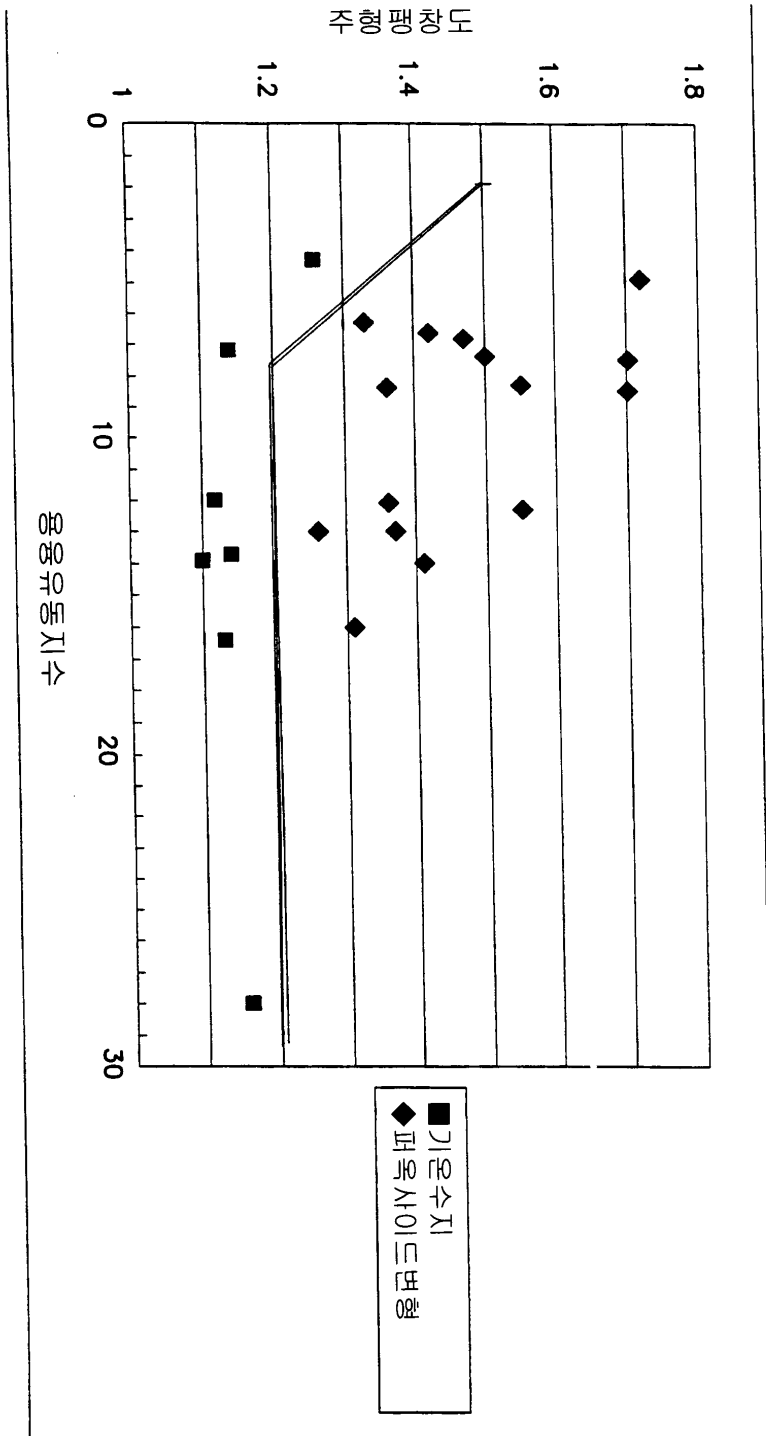
도면5



도면6

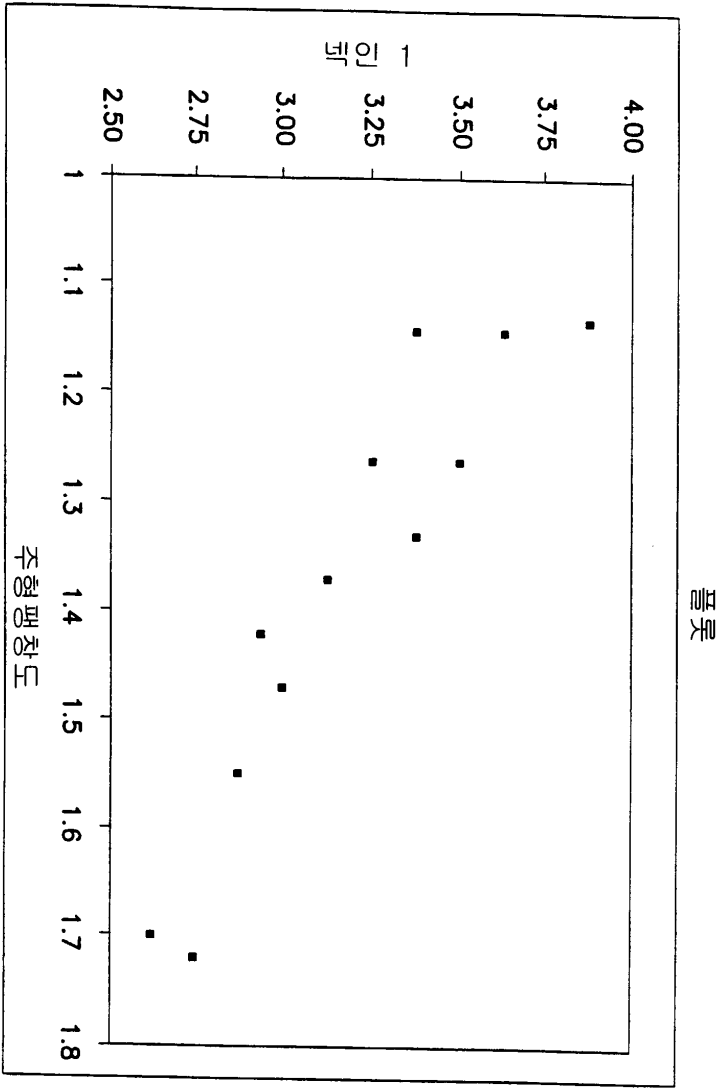


도면7

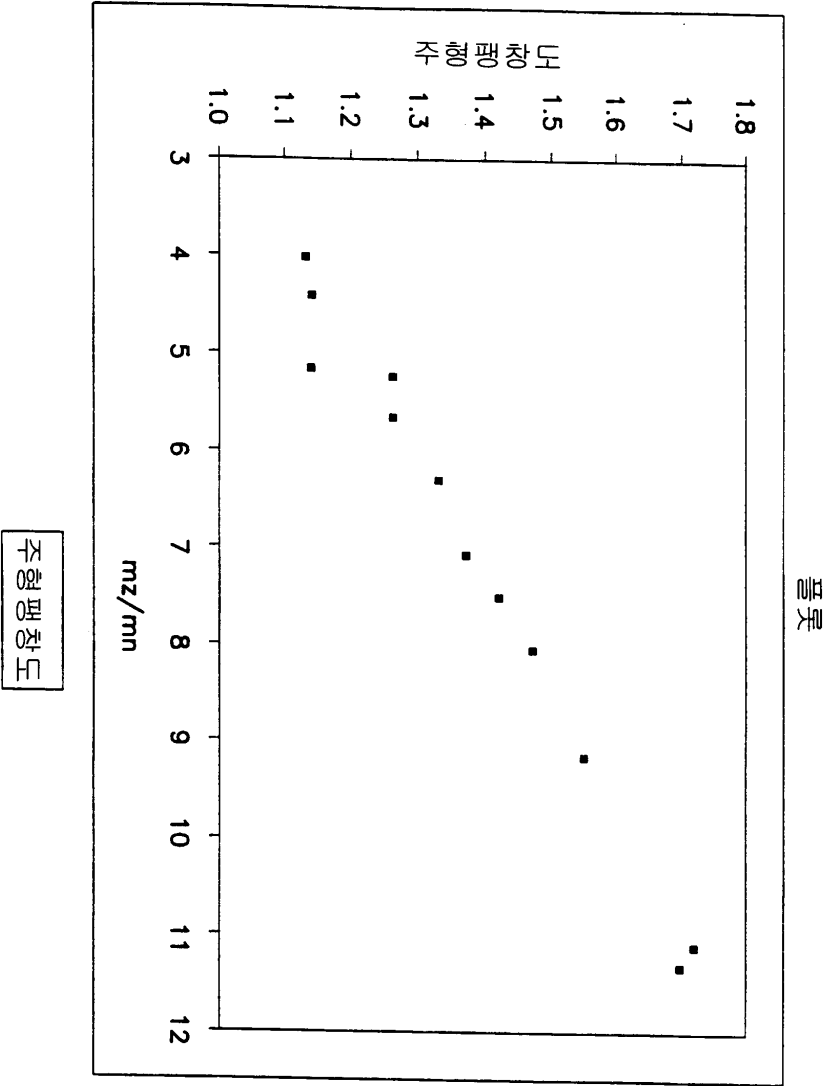


도면8

네인1



도면9





도면 10

