

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구  
국제사무국



(43) 국제공개일  
2012년 5월 18일 (18.05.2012)

PCT

(10) 국제공개번호  
WO 2012/064043 A2

(51) 국제특허분류:

C08G 63/08 (2006.01) C08L 67/04 (2006.01)  
C08G 18/48 (2006.01) B65D 65/02 (2006.01)  
C08G 63/78 (2006.01)

[KR/KR]; 경기도 성남시 분당구 정자동 한솔마을주  
공 4단지아파트 407 동 1405 호, 463-910 Gyeonggi-do  
(KR).

(21) 국제출원번호: PCT/KR2011/008307

(74) 대리인: 유미특허법인 (YOU ME PATENT AND  
LAW FIRM); 서울시 강남구 역삼동 649-10 서림빌  
딩, 135-080 Seoul (KR).

(22) 국제출원일: 2011년 11월 2일 (02.11.2011)

(25) 출원언어: 한국어

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의  
국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO,  
AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA,  
CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ,  
EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN,  
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ,  
LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG,  
MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,  
OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC,  
SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN,  
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(26) 공개언어: 한국어

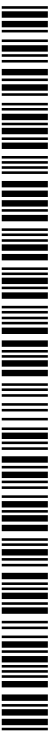
(30) 우선권정보:  
10-2010-0110547 2010년 11월 8일 (08.11.2010) KR  
10-2010-0111767 2010년 11월 10일 (10.11.2010) KR  
10-2010-0111766 2010년 11월 10일 (10.11.2010) KR  
10-2010-0130226 2010년 12월 17일 (17.12.2010) KR  
10-2010-0130218 2010년 12월 17일 (17.12.2010) KR  
10-2010-0130217 2010년 12월 17일 (17.12.2010) KR  
10-2010-0130216 2010년 12월 17일 (17.12.2010) KR  
10-2010-0130215 2010년 12월 17일 (17.12.2010) KR

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의  
역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM,  
KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG,  
ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,  
TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,  
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU,  
LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,  
SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,  
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) 출원인 (US 을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): 에  
스케이케미칼 주식회사 (SK CHEMICALS CO.,  
LTD.) [KR/KR]; 경기도 수원시 장안구 정자동 1동 600  
번지, 440-301 Kyungki-do (KR).

(72) 발명자: 곽  
(75) 발명자/출원인 (US 에 한하여): 유영만 (YOO, Young-  
Man) [KR/KR]; 서울특별시 구로구 구로 4동 두산아  
파트 106 동 408 호, 152-764 Seoul (KR). 이태웅 (LEE,  
Tae-Woong) [KR/KR]; 경기도 수원시 권선동 권선동  
풍림신안아파트 303 동 204 호, 441-390 Gyeonggi-do  
(KR). 이계윤 (LEE, Kye-Yune) [KR/KR]; 경기도 수원  
시 장안구 천천동 563 한일아파트 102 동 701 호,  
440-330 Gyeonggi-do (KR). 정재일 (CHUNG, Jae-II)

공개:  
— 국제조사보고서 없이 공개하며 보고서 접수 후 이를  
별도 공개함 (규칙 48.2(g))



WO 2012/064043 A2

(54) Title: POLYLACTIC ACID RESIN, PREPARATION METHOD THEREOF, AND PACKAGING FILM COMPRISING SAME

(54) 발명의 명칭 : 폴리유산 수지, 이의 제조 방법 및 이를 포함하는 포장용 필름

(57) Abstract: The present invention relates to a polylactic acid resin and a packaging film comprising the same, wherein the polylactic acid resin is useful as a packaging material due to excellent properties including heat resistance as well as optimized flexibility. The polylactic acid resin comprises: a hard segment including a predetermined polylactic acid repeating unit; and a soft segment including a polyurethane polyol repeating unit in which certain polyether-based polyol repeating units are linearly connected in a medium of a urethane bond. In addition, the polylactic acid resin has a glass transition temperature (Tg) of 25-55°C.

(57) 요약서: 본 발명은 최적화된 유연성을 나타낼 뿐 아니라, 내열성을 포함한 제반 물성이 우수하여, 포장용 재료로서 유용하게 사용될 수 있는 폴리유산 수지 및 이를 포함하는 포장용 필름에 관한 것이다. 상기 폴리유산 수지는 소정의 폴리유산 반복단위를 포함한 하드세그먼트; 및 일정한 폴리에테르계 폴리올 반복단위들이 우레탄 결합을 매개로 선형으로 연결되어 있는 폴리우레탄 폴리올 반복단위를 포함한 소프트세그먼트를 포함하고, 25 내지 55°C의 유리 전이 온도(Tg)를 갖는 것이다.

## 【명세서】

## 【발명의 명칭】

폴리유산 수지, 이의 제조 방법 및 이를 포함하는 포장용 필름

## 【기술분야】

5           본 발명은 신규한 폴리유산 수지, 이의 제조 방법 및 이를 포함하는 포장용 필름에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 발명은 최적화된 유연성을 나타낼 뿐 아니라, 내열성을 포함한 제반 물성이 우수하여, 포장용 재료로서 유용하게 사용될 수 있는 폴리유산 수지, 이의 제조 방법 및 이를 포함하는 포장용 필름에 관한 것이다.

10           본 출원은 2010년 11월 8일에 출원된 한국 특허 출원 제10-2010-0110547호와, 2010년 11월 10일에 출원된 한국 특허 출원 제10-2010-0111766호 및 제10-2010-0111767호와, 2010년 12월 17일에 출원된 한국 특허 출원 제10-2010-0130215호~제10-2010-0130218호 및 제10-2010-0130226호의 출원일의 이익을 주장하며, 그 내용 전부는 본 명세서에 포함된다.

## 15           【배경기술】

          폴리에틸렌테레프탈레이트 (Polyethyleneterephthalate), 나일론(Nylon), 폴리올레핀(Polyolefin) 또는 연질 폴리염화비닐(PVC) 등의 원유기반 수지는 현재까지도 포장용 재료 등 다양한 용도의 소재로서 널리 사용되고 있다. 그러나, 이러한 원유기반 수지는 생분해성을 가지지 않아 폐기시 지구

20           온난화가스인 이산화탄소 등을 다량 배출하는 등 환경오염을 유발하는 문제가 있다. 또한, 점차로 석유 자원이 고갈되어감에 따라, 최근에는 바이오 매스(Bio mass) 기반의 수지, 대표적으로 폴리유산 수지의 사용이 널리 검토되고 있다.

          그러나, 이러한 폴리유산 수지는 원유기반 수지에 비하여 내열성이나

25           기계적 물성 등이 충분치 못하기 때문에, 이를 적용할 수 있는 분야 또는 용도에 한계가 있었던 것이 사실이다. 특히, 폴리유산 수지를 포장용 필름 등의 포장용 재료로서 적용하고자 하는 시도가 이루어진 바 있지만, 상기 폴리유산 수지의 낮은 유연성 때문에 이러한 적용은 한계에 부딪히고 있다.

          이러한 폴리유산 수지의 한계를 극복하기 위해, 폴리유산 수지에

30           저분자량 유연제 또는 가소제를 첨가하거나, 폴리유산 수지 등에

폴리에테르계 또는 지방족 폴리에스테르계 폴리올을 부가 중합한 가소제를 도입하는 등의 방법이 제안된 바 있다.

그러나, 이들 방법에 따라 폴리유산 수지를 포함하는 포장용 필름 등을 얻더라도, 대부분의 경우에 있어서 유연성을 향상시키는데 한계가  
5  
있었던 것이 사실이다. 더구나, 상기 가소제 등이 시간의 경과에 따라 블리드 아웃되어 낮은 안정성을 나타낼 뿐 아니라, 상기 포장용 필름의 헤이즈가 커지고 투명성이 낮아지는 단점 또한 존재하였다. 또한, 유연성 향상에만 집중하는 경우, 기계적 물성, 필름의 취급성이나 가공성, 형태 유지  
10  
특성 또는 내블로킹성 등이 크게 저하되어 포장용으로 사용하기 부적합하게 되는 경우가 대부분이었다. 이 때문에, 최적화된 유연성을 나타내는 포장용 필름의 제공을 가능케 하는 폴리유산 수지가 계속적으로 요구되고 있다.

부가하여, 폴리유산 수지가 갖는 또 하나의 문제점은 내열성으로서, 폴리유산 수지나 이를 포함하는 필름은 고온에 노출되었을 경우 해중합에  
15  
의한 분해 등이 발생할 수 있으며, 이로 인해 낮은 내열성을 나타낼 수 있다.

이에 보다 향상된 유연성을 나타내면서도, 기계적 물성, 투명성, 내열성, 내블로킹성, 필름 가공성 또는 내블리드 아웃(Anti-bleed out) 특성  
20  
등의 제반 물성이 우수하게 나타내는 폴리유산 수지계 포장용 필름 등의 개발이 계속적으로 요청되고 있다.

**【발명의 내용】**

20 **【해결하려는 과제】**

이에 본 발명은 최적화된 유연성을 나타낼 뿐 아니라, 내열성, 필름  
가공성 및 기계적 물성 등의 제반 물성이 우수하여, 포장용 재료로서  
유용하게 사용될 수 있는 폴리유산 수지를 제공하는 것이다.

또한, 본 발명은 상기 폴리유산 수지의 제조 방법을 제공하는 것이다.

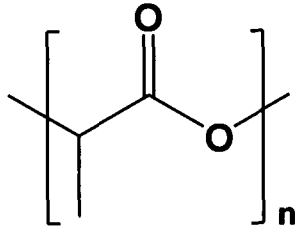
25 본 발명은 또한, 상기 폴리유산 수지를 포함하는 포장용 필름을  
제공하는 것이다.

**【과제의 해결 수단】**

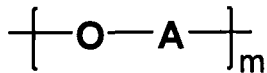
본 발명은 하기 화학식 1의 폴리유산 반복단위를 포함하  
하드세그먼트; 및 하기 화학식 2의 폴리에테르계 폴리올 반복단위들이  
30  
우레탄 결합을 매개로 선형으로 연결되어 있는 폴리우레탄 폴리올

반복단위를 포함한 소프트세그먼트를 포함하고, 25 내지 55°C의 유리 전이 온도(Tg)를 갖는 폴리유산 수지를 제공한다:

[화학식 1]



5 [화학식 2]



상기 화학식 1 및 2에서, A는 탄소수 2 내지 5의 선형 또는 분지형 알킬렌기이고, m은 10 내지 100의 정수이고, n은 700 내지 5000의 정수이다.

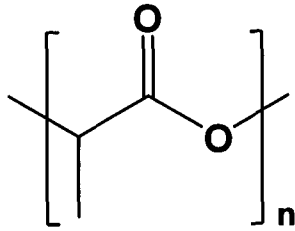
본 발명은 또한, 1종 이상의 알킬렌 옥사이드를 포함하는 단량체를 개환 중합하여, 상기 화학식 2의 폴리에테르 폴리올 반복단위를 갖는 중합체를 형성하는 단계; 우레탄 반응 촉매의 존재 하에, 상기 중합체를 디이소시아네이트 화합물과 우레탄 반응시켜, 화학식 2의 반복단위들이 우레탄 결합을 매개로 선형으로 연결된 폴리우레탄 폴리올 반복단위를 갖는 중합체를 형성하는 단계; 및 상기 폴리우레탄 폴리올 반복단위를 갖는 중합체의 존재 하에, 유산을 축중합하거나 락티드를 개환 중합하여, 상기 화학식 1의 폴리유산 반복단위를 형성하는 단계를 포함하는 폴리유산 수지의 제조 방법을 제공한다. 또한, 본 발명은 상기 폴리유산 수지를 포함하는 포장용 필름을 제공한다.

20 이하, 발명의 구체적인 구현예에 따른 폴리유산 수지, 이의 제조 방법 및 이를 포함하는 포장용 필름에 대해 설명하기로 한다.

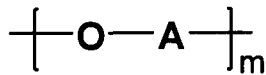
발명의 일 구현예에 따르면, 하기 화학식 1의 폴리유산 반복단위를 포함한 하드세그먼트와, 하기 화학식 2의 폴리에테르계 폴리올 반복단위들이 우레탄 결합을 매개로 선형으로 연결되어 있는 폴리우레탄 폴리올

반복단위를 포함한 소프트세그먼트를 포함하고, 약 25 내지 55°C의 유리 전이 온도(Tg)를 갖는 폴리유산 수지가 제공된다:

[화학식 1]



5 [화학식 2]



상기 화학식 1 및 2에서, A는 탄소수 2 내지 5의 선형 또는 분지형 알킬렌기이고, m은 10 내지 100의 정수이고, n은 700 내지 5000의 정수이다.

10 이러한 폴리유산 수지는 기본적으로 상기 화학식 1로 표시되는 폴리유산 반복단위를 하드세그먼트로서 포함한다. 또한, 상기 폴리유산 수지는 폴리우레탄 폴리올 반복단위를 소프트세그먼트로서 포함하는데, 이러한 폴리우레탄 폴리올 반복단위는 상기 화학식 2로 표시되는 폴리에테르 폴리올 반복단위들이 우레탄 결합(-C(=O)-NH-)을 매개로 선형으로 연결되어 있는 구조를 갖는 것이다.

15 이러한 폴리유산 수지는 기본적으로 폴리유산 반복단위를 하드세그먼트로서 포함함에 따라 바이오매스 기반 수지 특유의 생분해성을 나타낸다. 또한, 본 발명자들의 실험 결과, 상기 폴리우레탄 폴리올 반복단위를 소프트세그먼트로서 포함함에 따라, 상기 폴리유산 수지는 크게 향상된 유연성(예를 들어, 길이 및 폭 방향에서 측정하였을 때, 비교적 낮은 영률의 합계)을 나타낼 뿐 아니라, 우수한 투명성 및 낮은 헤이즈 값은  
20 나타내는 필름의 제공을 가능케 함이 밝혀졌다.

또한, 상기 폴리유산 수지는 약 25 내지 55°C의 유리 전이 온도(Tg), 바람직하게는 약 30 내지 55°C의 유리 전이 온도(Tg)를 갖는다. 상기 폴리유산 수지는 폴리에테르 폴리올 반복단위를 디이소시아네이트 화합물과

반응시켜 다수의 폴리에테르 폴리올 반복단위들이 우레탄 결합으로 선형 연결된 폴리우레탄 폴리올 반복단위를 형성한 후, 이를 폴리유산 반복단위와 공중합시킨 블록 공중합체를 포함할 수 있다. 상기 폴리유산 수지가 이렇게 얻어진 블록 공중합체를 포함함에 따라, 필름의 유연성뿐만 아니라 기계적 물성 등 다른 제반 물성의 측면에서 최적화된 약 25 내지 55℃의 유리 전이 온도(Tg) 범위를 충족할 수 있음이 밝혀졌다.

상기 폴리유산 수지가 이러한 유리 전이 온도 범위를 나타냄에 따라, 폴리유산 수지를 포함하는 필름의 유연성이나 스티프니스(stiffness)가 최적화되어 이를 포장용 필름으로서 매우 바람직하게 사용할 수 있다. 만일, 상기 폴리유산 수지의 유리 전이 온도가 지나치게 낮아지는 경우, 필름의 유연성은 향상될 수 있지만 스티프니스가 지나치게 낮아짐에 따라 필름을 이용한 포장 가공시 슬립성(slipping), 취급성, 형태 유지 특성, 내열성 또는 내블로킹성 등이 불량하게 될 수 있고, 이 때문에 포장용 필름으로의 적용이 부적당하게 될 수 있다. 반대로 유리 전이 온도가 지나치게 높아지면, 필름의 유연성이 낮고 스티프니스가 너무 높아서, 필름이 쉽게 접혀 그 자국이 없어지지 않거나 포장시 대상 제품에 대한 밀착성이 불량하게 될 수 있다. 또한, 필름 포장시 노이즈가 심하게 발생하여, 포장용 필름으로의 적용에 한계가 생길 수 있다.

이와 달리, 일 구현예에 따른 폴리유산 수지는 유리 전이 온도가 최적화되고 상술한 구조적 특성을 가짐에 따라, 포장용 재료로서의 최적화된 유연성을 갖는 필름의 제공을 가능케 한다. 또한, 이러한 필름은 기계적 물성이나 내열성, 내블로킹성 및 투명성 등 다른 제반 물성도 우수하게 유지되어, 다양한 용도의 포장용 재료로서 매우 바람직하게 사용될 수 있다.

한편, 상술한 일 구현예의 폴리유산 수지에서, 하드세그먼트에 포함된 화학식 1의 폴리유산 반복단위는 폴리유산 단일 중합체(homopolymer) 또는 이를 이루는 반복단위를 지칭할 수 있다. 이러한 폴리유산 반복단위는 당업자에게 잘 알려진 폴리유산 단일 중합체의 제조 방법에 따라 얻을 수 있다. 예를 들어, L-유산 또는 D-유산으로부터 환상 2단량체인 L-락티드 또는 D-락티드를 생성하고 이를 개환 중합하는

방법으로 얻거나, L-유산 또는 D-유산을 직접 탈수 축중합하는 방법으로 얻을 수 있으며, 이 중에서도 개환 중합법을 통해 보다 높은 중합도의 폴리유산 반복단위를 얻을 수 있어 바람직하다. 또한, 상기 폴리유산 반복단위는 L-락티드 및 D-락티드를 일정 비율로 공중합하여 비결정성을

5 띄도록 제조될 수도 있지만, 상기 폴리유산 수지를 포함하는 필름의 내열성을 보다 향상시키기 위해, 상기 L-락티드 또는 D-락티드의 어느 하나를 사용해 단일중합하는 방법으로 제조함이 바람직하다. 보다 구체적으로, 광학순도 약 98% 이상의 L-락티드 또는 D-락티드 원료를 사용해 개환 중합함으로써 상기 폴리유산 반복단위를 얻을 수 있으며,

10 광학순도가 이에 못 미치면 상기 폴리유산 수지의 용융온도( $T_m$ )가 낮아질 수 있다.

또, 상기 소프트세그먼트에 포함된 폴리우레탄 폴리올 반복단위는 상기 화학식 2의 폴리에테르 폴리올 반복단위들이 우레탄 결합( $-C(=O)-NH-$ )을 매개로 선형으로 연결되어 있는 구조를 갖는다. 보다 구체적으로, 상기

15 폴리에테르계 폴리올 반복단위들은 알킬렌 옥사이드와 같은 단량체를 개환(공)중합하여 얻어지는 중합체 또는 이를 이루는 반복단위를 지칭하는 것으로 그 말단에 히드록시기를 가질 수 있다. 이러한 말단 히드록시기가 디이소시아네이트 화합물과 반응하여 상기 우레탄 결합( $-C(=O)-NH-$ )을 형성할 수 있으며, 이러한 우레탄 결합을 매개로 상기 폴리에테르계 폴리올

20 반복단위들이 서로 선형으로 연결되어 상기 폴리우레탄 폴리올 반복단위를 이룰 수 있다. 이러한 폴리우레탄 폴리올 반복단위를 소프트세그먼트로 포함함에 따라, 상기 폴리유산 수지를 포함하는 필름의 유연성이 크게 향상될 수 있다. 또한, 이러한 폴리우레탄 폴리올 반복단위는 상기 폴리유산 수지 또는 이를 포함하는 필름의 내열성, 내블로킹성, 기계적 물성 또는

25 투명성 등을 저하시키지 않고, 우수한 제반 물성을 나타내는 필름의 제공을 가능케 한다.

한편, 이전에는 폴리에스테르 폴리올 반복단위가 우레탄 결합으로 연결된 소프트세그먼트를 포함하는 폴리유산계 공중합체가 알려진 바 있다. 그러나, 이러한 폴리유산계 공중합체는 폴리에스테르 폴리올과 폴리유산의

30 낮은 상용성 등으로 인해, 필름의 투명성이 저하되고 헤이즈 값이 높아지는

등의 문제점이 있었다. 또, 이러한 폴리유산계 공중합체는 분자량 분포가 넓고 유리 전이 온도가 지나치게 낮아서, 용융특성이 불량해 필름 압출상태가 좋지 않고, 필름의 기계적 물성, 내열성 및 내블로킹성 또한 충분치 못하였다.

5 그리고, 3관능 이상의 이소시아네이트 화합물을 사용하여 폴리에테르 폴리올 반복단위가 폴리유산 반복단위와 분지형으로 공중합되어 있는 폴리유산계 공중합체나, 상기 폴리에테르 폴리올 반복단위 및 폴리유산 반복단위를 공중합한 후 이를 우레탄 반응으로 사슬 연장시킨 형태의 폴리유산계 공중합체 역시 이전에 알려진 바 있다. 그러나, 이들 이전에  
10 알려진 폴리유산계 공중합체 역시도 상기 하드세그먼트에 대응하는 폴리유산 반복단위의 블록 크기가 작고 유리 전이 온도가 지나치게 낮아서 필름의 내열성, 기계적 물성 및 내블로킹성 등이 충분치 못할 뿐 아니라, 분자량 분포가 넓고 용융특성이 불량하여 필름 압출상태가 좋지 않게 되는 등의 문제점을 여전히 가지고 있었다.

15 이에 비해, 다수의 폴리에테르 폴리올 반복단위가 우레탄 결합을 매개로 선형 연결된 폴리우레탄 폴리올 반복단위 및 폴리유산 반복단위를 포함하는 일 구현예의 폴리유산 수지는, 상기 폴리우레탄 폴리올 반복단위에 의한 뛰어난 유연성을 나타내는 필름의 제공을 가능케 하면서도, 최적화된 유리 전이 온도를 나타내고 분자량 분포가 작으며 폴리유산 반복단위를 큰  
20 세그먼트 크기로 포함하여, 상기 필름이 우수한 기계적 물성, 내열성 및 내블로킹성 등을 나타낼 수 있게 한다. 따라서, 상기 일 구현예의 폴리유산 수지는 이전에 알려진 공중합체가 갖는 문제점을 모두 해결하여 우수한 제반 물성을 나타내는 동시에 크게 향상된 유연성을 갖는 필름의 제공을 가능케 함이 밝혀졌다.

25 상기 폴리에테르계 폴리올 반복단위 및 디이소시아네이트 화합물은 상기 폴리에테르계 폴리올 반복단위들의 말단 히드록시기 : 디이소시아네이트 화합물의 이소시아네이트기의 몰비가 약 1 : 0.50 내지 1 : 0.99로 되도록 반응하여, 상기 폴리우레탄 폴리올 반복단위를 형성할 수 있다. 바람직하게는, 상기 폴리에테르계 폴리올 반복단위들의  
30 말단 히드록시기 : 디이소시아네이트 화합물의 이소시아네이트기의 반응

몰비가 약 1 : 0.60 내지 1 : 0.90, 더욱 바람직하게는 약 1 : 0.70 내지 1 : 0.85로 될 수 있다.

이하에 더욱 상세히 설명하겠지만, 상기 폴리우레탄 폴리올 반복단위는 상기 폴리에테르계 폴리올 반복단위들이 우레탄 결합을 매개로 선형으로 연결됨으로서 이루어진 중합체 또는 이를 이루는 반복단위를 지칭하는 것으로, 그 말단에 히드록시기를 가질 수 있다. 이에 따라, 상기 폴리우레탄 폴리올 반복단위는 폴리유산 반복단위의 형성을 위한 중합 과정에서 개시제로 작용할 수 있다. 그런데, 상기 히드록시기: 이소시아네이트기의 반응 몰비가 약 0.99를 초과하여 지나치게 높아지면, 상기 폴리우레탄 폴리올 반복단위의 말단 히드록시기 개수가 부족하게 되어(OHV < 3), 개시제로서 제대로 작용하지 못할 수 있다. 또, 상기 히드록시기 : 이소시아네이트기의 반응 몰비가 지나치게 낮아지면, 상기 폴리우레탄 폴리올 반복단위의 말단 히드록시기 개수가 지나치게 많아져서(OHV > 21) 고분자량의 폴리유산 반복단위 및 폴리유산 수지를 얻기 어렵게 된다.

한편, 상기 폴리에테르계 폴리올 반복단위는, 예를 들어, 1종 이상의 알킬렌 옥사이드를 개환 (공)중합하여 얻어진 폴리에테르계 폴리올 (공)중합체 또는 이의 반복단위로 될 수 있다. 상기 알킬렌 옥사이드의 예로는, 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드, 부틸렌옥사이드 또는 테트라하이드로퓨란 등을 들 수 있으며, 이로부터 얻어진 폴리에테르계 폴리올 반복단위의 예로는 폴리에틸렌글리콜(PEG)의 반복단위; 폴리(1,2-프로필렌글리콜)의 반복단위; 폴리(1,3-프로판디올)의 반복단위; 폴리테트라메틸렌글리콜의 반복단위; 폴리부틸렌글리콜의 반복단위; 프로필렌옥사이드와 테트라하이드로퓨란의 공중합체인 폴리올의 반복단위; 에틸렌옥사이드와 테트라하이드로퓨란과의 공중합체인 폴리올의 반복단위; 또는 에틸렌옥사이드와 프로필렌옥사이드와의 공중합체인 폴리올의 반복단위 등을 들 수 있다. 폴리유산 수지 필름에 대한 유연성 부여, 폴리유산 반복단위와의 친화력 및 흡습 특성 등을 고려할 때, 상기 폴리에테르계 폴리올 반복단위로는 폴리(1,3-프로판디올)의 반복단위 또는 폴리테트라메틸렌글리콜의 반복단위를 사용함이 바람직하며, 또한, 이러한

폴리에테르계 폴리올 반복단위는 약 400 내지 9000, 바람직하게는 1000 내지 3000의 수 평균 분자량을 가질 수 있다.

그리고, 상기 폴리에테르계 폴리올 반복단위의 말단 히드록시기와 결합하여 우레탄 결합을 형성할 수 있는 디이소시아네이트 화합물은 분자  
 5 중에 2개의 이소시아네이트기를 갖는 임의의 화합물로 될 수 있다. 이러한 디이소시아네이트 화합물의 예로는, 1,6-헥사메틸렌디이소시아네이트, 2,4-톨루엔 디이소시아네이트, 2,6-톨루엔디이소시아네이트, 1,3-크실렌디이소시아네이트, 1,4-크실렌디이소시아네이트, 1,5-나프탈렌디이소시아네이트, m-페닐렌디이소시아네이트, p-페닐렌디이소시아네이트, 3,3'-디메틸-4,4'-디페닐메탄디이소시아네이트, 4,4'-비스페닐렌디이소시아네이트, 헥사메틸렌디이소시아네이트, 아이소포론디이소시아네이트 또는 수첨디페닐메탄디이소시아네이트 등을 들  
 10 수 있으며, 이외에도 당업자에게 널리 알려진 다양한 디이소시아네이트 화합물을 별다른 제한없이 사용할 수 있다. 다만, 폴리유산 수지 필름에 대한 유연성 부여 등을 측면에서 1,6-헥사메틸렌디이소시아네이트를 사용하는 것이 바람직하다.

한편, 발명의 일 구현예에 따른 폴리유산 수지는 상술한 하드세그먼트 및 소프트세그먼트가 공중합된 블록 공중합체를 포함할 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 블록 공중합체는 하드세그먼트의 폴리유산  
 20 반복단위가 상기 소프트세그먼트의 폴리우레탄 폴리올 반복단위와 결합된 구조를 가질 수 있고, 상기 폴리유산 반복단위의 말단 카르복시기가 상기 폴리우레탄 폴리올 반복단위의 말단 히드록시기와 에스테르 결합으로 연결될 수 있다. 예를 들어, 이러한 블록 공중합체의 화학 구조는 하기 일반식 1로 표시될 수 있다:

25 [일반식 1]

폴리유산 반복단위(L)-Ester-폴리우레탄 폴리올 반복단위(E-U-E-U-E)-Ester-폴리유산 반복단위(L)

상기 일반식 1에서, 상기 E는 폴리에테르계 폴리올 반복단위를 나타내며, U는 우레탄 결합을 나타내며, Ester는 에스테르 결합을 나타낸다.

30 상기 폴리유산 반복단위와 폴리우레탄 폴리올 반복단위가 공중합된

블록 공중합체를 포함함에 따라, 상기 유연성 부여를 위한 폴리우레탄 폴리올 반복단위 등이 블리드 아웃되는 것을 억제할 수 있으면서도, 상기 폴리유산 수지로 형성된 필름의 투명성, 기계적 물성, 내열성 또는 내블로킹성 등의 제반 물성이 우수하게 될 수 있다. 특히, 상기 폴리유산

5 반복단위 및 폴리우레탄 폴리올 반복단위가 블록 공중합체 형태를 띠며 따라, 상기 폴리유산 수지의 유리 전이 온도(Tg) 및 용융 온도(Tm) 등이 최적화되어 필름의 유연성, 내블로킹성 및 내열성 등을 보다 향상시킬 수 있다.

다만, 상기 폴리유산 수지에 포함된 폴리유산 반복단위들의 모두가

10 상기 폴리우레탄 폴리올 반복단위와 결합된 블록 공중합체의 형태를 띠 필요는 없으며, 폴리유산 반복단위들 중 적어도 일부는 상기 폴리우레탄 폴리올 반복단위와 결합되지 않고 폴리유산 단일 중합체의 형태를 띠 수도 있다. 이 경우, 상기 폴리유산 수지는 상술한 블록 공중합체와, 상기

15 단일 중합체를 포함하는 혼합물 형태로 될 수 있다.

한편, 상기 폴리유산 수지는 이의 전체 중량(상술한 블록 공중합체의 중량과, 선택적으로 폴리유산 단일 중합체가 포함되는 경우, 이러한 단일 중합체와의 중량 합)을 기준으로, 상술한 하드세그먼트의 약 80 내지 95 중량%와, 소프트세그먼트의 약 5 내지 20 중량%를 포함할 수 있으며,

20 바람직하게는 하드세그먼트의 약 82 내지 92 중량%와, 소프트세그먼트의 약 8 내지 18 중량%, 보다 바람직하게는 하드세그먼트의 약 85 내지 90 중량%와, 소프트세그먼트의 약 10 내지 15 중량%를 포함할 수 있다.

상기 소프트세그먼트의 함량이 지나치게 높아지면, 고분자량의 폴리유산 수지의 제공이 어려워질 수 있고, 이로 인해 상기 필름의 강도

25 등과 같은 기계적 물성이 저하될 수 있다. 또한, 유리 전이 온도가 낮아져 필름을 이용한 포장 가공시 슬립성(slipping), 취급성 또는 형태 유지 특성이나 내블로킹성 등이 떨어질 수 있다. 반대로 소프트세그먼트의 함량이 지나치게 낮아지면 폴리유산 수지 및 그 필름의 유연성을 향상시키는데 한계가 있다. 특히, 폴리유산 수지의 유리 전이 온도가 지나치게 높아져

30 필름의 유연성이 저하될 수 있으며, 소프트세그먼트의 폴리우레탄 폴리올

반복단위가 개시제로서의 역할을 제대로 하기 어려워 중합 전환율이 떨어지거나 높은 분자량의 폴리유산 수지가 제대로 제조되지 못할 수도 있다.

5           상기 폴리유산 수지는 그 제조 과정에서 소프트세그먼트 등이 산화 또는 열분해되는 것을 억제하기 위해, 인계 안정화제 및/또는 산화방지제를 더 포함할 수도 있다. 상기 산화방지제로는 Hindered phenol계 산화방지제, amine계 산화방지제, thio계 산화방지제 또는 phosphite계 산화방지제 등을 들 수 있다. 이들 각 안정화제와 산화방지제의 종류는 당업자에게 자명하게 알려져 있다.

10           이들 안정화제 및 산화방지제 외에도, 상기 폴리유산 수지는 그 효과를 손상시키지 않는 범위에서 공지의 각종 가소제, 자외선 안정제, 착색 방지제, 무광택제, 탈취제, 난연제, 내후제, 대전방지제, 이형제, 항산화제, 이온 교환제, 착색안료, 무기 또는 유기 입자 등의 각종 첨가제를 더 포함할 수도 있다.

15           상기 가소제의 예로는, 프탈산 디에틸, 프탈산 디옥틸, 프탈산 디시클로 헥실 등의 프탈산 에스테르계 가소제; 아디핀산 디-1-부틸, 아디핀산 디-n-옥틸, 세바신산 디-n-부틸, 아제라인산 디-2-에틸 헥실 등의 지방족 이염기산 에스테르계 가소제; 인산 디페닐-2-에틸 헥실, 인산 디페닐 옥틸 등의 인산 에스테르계 가소제; 아세틸 구연산 트리 부틸, 아세틸  
20           구연산 트리-2-에틸 헥실, 구연산 트리 부틸 등의 하이드록시 다가 카르본산 에스테르계 가소제; 아세틸 리시놀산 메틸, 스테아린산 이밀 등의 지방산 에스테르계 가소제; 글리세린 트리 아세테이트 등의 다가 알코올 에스테르계 가소제; 에폭시화 콩기름, 에폭시화 아마니 기름 지방산 부틸 에스터, 에폭시 스테아린산 옥틸 등의 에폭시계 가소제 등을 들 수 있다. 또, 착색 안료의  
25           예로는, 카본 블랙, 산화 티탄, 산화 아연, 산화철 등의 무기안료; 시아닌계, 인계, 퀴논계, 레리논계, 이소인돌리논계, 치오인디고계 등의 유기 안료 등을 들 수 있다. 기타 필름의 내블로킹성 등을 향상시키기 위해 무기 또는 유기 입자를 더 포함시킬 수도 있는데, 그 예로는 실리카, colloidal 실리카, 알루미늄, 알루미늄 sol, talc, mica, 탄산칼슘, 폴리스티렌, 폴리 메틸  
30           메타크레이트, 실리콘 등을 들 수 있다. 이외에도 폴리유산 수지 또는 그

필름에 사용 가능한 것으로 알려진 다양한 첨가제를 포함시킬 수 있으며, 그 구체적인 종류나 입수 방법은 당업자에게 자명하게 알려져 있다.

상술한 폴리유산 수지는, 예를 들어, 이에 포함된 블록 공중합체는 약 50,000 내지 200,000의 수 평균 분자량, 바람직하게는 약 50,000 내지 150,000의 수 평균 분자량을 가질 수 있다. 또한, 상기 폴리유산 수지는 약 100,000 내지 400,000의 중량 평균 분자량, 바람직하게는 약 100,000 내지 320,000의 중량 평균 분자량을 가질 수 있다. 이러한 분자량은 상술한 폴리유산 수지의 가공성이나 기계적 물성 등에 영향을 미칠 수 있다. 분자량이 지나치게 작은 경우, 압출 등의 방법으로 용융 가공할 때 용융 점도가 지나치게 낮아 필름 등으로의 가공성이 떨어질 수 있고, 필름으로의 가공이 가능하더라도 강도 등 기계적 물성이 저하될 수 있다. 반대로 분자량이 지나치게 큰 경우, 용융 가공시 용융 점도가 지나치게 높아 필름으로의 생산성을 크게 떨어질 수 있다.

그리고, 상기 폴리유산 수지, 예를 들어, 이에 포함된 블록 공중합체는 수 평균 분자량( $M_n$ )에 대한 중량 평균 분자량( $M_w$ )의 비로 정의되는 분자량 분포( $M_w/M_n$ )가 약 1.60 내지 2.20, 바람직하게는 약 1.80 내지 2.15의 값을 가질 수 있다. 상기 폴리유산 수지가 이러한 좁은 분자량 분포를 나타냄에 따라, 압출 등의 방법으로 용융 가공할 때 적절한 용융 점도 및 용융 특성을 나타내며 이로 인한 우수한 필름 압출상태 및 가공성을 나타낼 수 있다. 또, 상기 폴리유산 수지를 포함하는 필름이 우수한 강도 등 기계적 물성을 나타낼 수 있다. 이에 비해, 분자량 분포가 지나치게 좁아지는(작아지는) 경우, 압출 등을 위한 가공 온도에서 용융 점도가 지나치게 커서 필름으로서의 가공이 어려울 수 있으며, 반대로 분자량 분포가 지나치게 넓어지는(커지는) 경우, 필름의 강도 등의 기계적 물성이 저하되거나 용융 점도가 지나치게 작게되는 등 용융특성이 불량하여 필름으로의 성형 자체가 어렵게 되거나 필름 압출상태가 좋지 않을 수도 있다.

또한, 상기 폴리유산 수지는 용융온도( $T_m$ )이 약 160 내지 178℃, 바람직하게는 약 165 내지 175℃로 될 수 있다. 용융온도가 지나치게 낮아지면, 폴리유산 수지를 포함하는 필름의 내열성이 저하될 수 있고,

지나치게 높아지면 압출 등의 방법으로 용융 가공시 고온이 필요하거나 점도가 지나치게 높아져서 필름 등으로의 가공 특성이 악화될 수 있다. 그러나, 상술한 폴리유산 수지는 이러한 용융온도와 함께 유리 전이 온도 등이 최적화됨으로서, 용융 가공성이 우수할 뿐 아니라, 최적화된 유연성과 함께 내열성을 포함한 뛰어난 제반 물성을 나타내는 포장용 필름의 제공을 가능케 한다.

그리고, 상기 폴리유산 수지는 하기 수학적 식 1의 관계를 충족할 수 있다:

[수학적 식 1]

10            약  $75,000 \leq [(W_L/144.125)/(W_P/M_{WP})] * 144.125 + M_{WP} \leq$  약 220,000

상기 수학적 식 1에서,  $W_L$  및  $W_P$  는 전체 폴리유산 수지의 100 중량부에 대해, 하드세그먼트 및 소프트세그먼트의 중량부를 각각 나타내고,  $M_{WP}$  는 소프트세그먼트의 수 평균 분자량을 나타낸다.

상기 폴리유산 수지가 수학적 식 1의 관계를 충족하여 그 값이 약 15 75,000 내지 220,000, 바람직하게는 약 80,000 내지 200,000으로 되는 경우, 하드세그먼트 및 소프트세그먼트의 함량과, 각 세그먼트들의 분자량 및 전체적인 폴리유산 수지의 분자량 등의 제반 특성이 최적화될 수 있다. 따라서, 상기 폴리유산 수지로부터 얻어진 필름이 더욱 향상된 유연성을 나타낼 뿐 아니라, 기계적 물성, 투명성, 내열성, 내블로킹성 및 가공성 등의 20 기타 제반 물성에 있어서도 포장용 소재로서 최적화된 특성을 나타낼 수 있다.

그러나, 상기 수학적 식 1의 관계를 충족하지 못하는 폴리유산 수지는, 유연성 또는 기계적 물성 등이 크게 저하되거나, 압출 등의 방법으로 용융 가공할 때 적절한 용융 점도 및 용융 특성을 나타낼 수 없으며, 이로 인해 25 필름으로의 가공성이 크게 떨어질 수 있다. 특히, 소프트세그먼트의 폴리우레탄 폴리올 반복단위는 하드세그먼트의 폴리유산 반복단위 중합시 개시제로서 작용할 수 있는데, 상기 폴리유산 수지가 수학적 식 1의 관계를 충족하지 못하는 경우, 이러한 개시제의 작용이 제대로 발현되지 않거나 과발현될 수 있다. 따라서, 상기 수학적 식 1의 관계를 충족하지 못하는 30 폴리유산 수지로 필름 등을 형성하는 경우, 기계적 물성 또는 가공성 등의

제반 물성이 크게 저하되거나, 상기 소프트세그먼트의 함량 부족으로 유연성이 열악해질 수 있다.

한편, 발명의 다른 구현예에 따라, 상술한 폴리유산 수지의 제조 방법이 제공된다. 이러한 폴리유산 수지의 제조 방법은 1종 이상의 알킬렌 옥사이드를 포함하는 단량체를 개환 중합하여, 상기 화학식 2의 폴리에테르 폴리에테르 반복단위를 갖는 중합체를 형성하는 단계; 우레탄 반응 촉매의 존재 하에, 상기 중합체를 디이소시아네이트 화합물과 우레탄 반응시켜, 화학식 2의 반복단위들이 우레탄 결합을 매개로 선형으로 연결된 폴리우레탄 폴리에테르 반복단위를 갖는 중합체를 형성하는 단계; 및 상기 폴리우레탄 폴리에테르 반복단위를 갖는 중합체의 존재 하에, 유산을 축중합하거나 락티드를 개환 중합하여, 상기 화학식 1의 폴리유산 반복단위를 형성하는 단계를 포함할 수 있다.

이러한 제조 방법에 따르면, 상기 화학식 1의 폴리유산 반복단위가 하드세그먼트로 포함되며, 이와 함께, 소정의 폴리우레탄 폴리에테르 반복단위가 소프트세그먼트로 포함된 폴리유산 수지가 제조될 수 있다. 즉, 상기 제조 방법에서는 상기 화학식 2의 반복단위를 갖는 폴리에테르 폴리에테르 중합체가 디이소시아네이트 화합물과 우레탄 반응을 일으켜, 상기 화학식 2의 반복단위들 다수가 우레탄 결합을 매개로 선형으로 연결된 폴리우레탄 폴리에테르 반복단위를 갖는 중합체가 형성될 수 있다. 또, 이러한 중합체 말단의 히드록시기들이 개시제로 작용하여, 상기 유산이 축중합되거나 락티드가 개환 중합된 결과, 상기 폴리유산 반복단위가 형성되면서 이러한 폴리유산 반복단위 및 폴리우레탄 폴리에테르 반복단위를 하드세그먼트 및 소프트세그먼트로 포함하는 폴리유산 수지가 제조될 수 있다.

특히, 이러한 방법으로 제조된 폴리유산 수지는 상술한 유리 전이 온도 범위 등의 일 구현예의 물성을 충족할 수 있고, 그 결과 보다 우수한 제반 물성을 나타내는 포장용 필름의 제공을 가능케 한다. 또, 이러한 제조 방법에 따르면, 상기 일 구현예의 폴리유산 수지를 연속적으로 생산성 높게 제조할 수 있다.

이러한 다른 구현예에 비해, 폴리에테르계 폴리에테르 반복단위가 아닌 폴리에스테르계 폴리에테르 반복단위를 도입하거나, 반응 순서를 달리하여

폴리에테르계 폴리올을 유산 등과 먼저 중합한 후 사슬 연장시키는 등의 경우에는, 상술한 유리 전이 온도를 포함한 우수한 특성을 갖는 블록 공중합체 및 이를 포함한 일 구현예의 폴리유산계 수지가 제조되기 어렵다.

또한, 전체적인 폴리유산 수지의 분자량, 상기 폴리에테르계 폴리올  
 5 중합체의 분자량, 또는 소프트세그먼트의 함량에 대응하는 폴리우레탄 폴리올 반복단위를 갖는 중합체의 사용량 등을 적절히 조절하는 것 역시 상술한 유리 전이 온도 등을 충족하는 폴리유산 수지가 제조될 수 있게 하는 주요 요인이 된다. 또한, 락티드의 이성체인 L-락티드 또는 D-락티드의 광학 순도를, 예를 들어, 약 98% 이상, 바람직하게는 약 99% 이상, 가장  
 10 바람직하게는 약 99.5% 이상으로 조절함으로써 상술한 유리 전이 온도 및 용융 온도 등을 충족하는 폴리유산 수지가 제조될 수 있다. 다만, 상기 폴리유산 수지의 분자량이나, 소프트세그먼트의 함량 또는 광학 순도 등의 적절한 범위에 대해서는 이미 상술한 바 있으므로, 이에 대한 더 이상의 구체적인 설명은 생략하기로 한다.

15 이하, 이러한 폴리유산 수지의 제조 방법에 대해 보다 구체적으로 설명하기로 한다.

먼저, 1종 이상의 알킬렌 옥사이드 등의 단량체를 개환 (공)중합하여 폴리에테르계 폴리올 반복단위를 갖는 (공)중합체를 형성하게 되는데, 이는 통상적인 폴리에테르계 폴리올 (공)중합체의 제조 방법에 따라 진행할 수  
 20 있다.

이후, 상기 폴리에테르계 폴리올 반복단위를 갖는 (공)중합체, 디이소시아네이트 화합물 및 우레탄 반응 촉매를 반응기에 충전시키고 가열 및 교반하여 우레탄 반응을 수행한다. 이러한 반응에 의해, 상기 디이소시아네이트 화합물의 2개의 이소시아네이트기와, 상기 (공)중합체의  
 25 말단 히드록시기가 결합하여 우레탄 결합을 형성한다. 그 결과, 폴리에테르 폴리올 반복단위들이 상기 우레탄 결합을 매개로 선형 연결된 형태의 폴리우레탄 폴리올 반복단위를 갖는 (공)중합체가 형성될 수 있고, 이는 상술한 폴리유산 수지의 소프트세그먼트로서 포함되는 것이다. 이때, 상기 폴리우레탄 폴리올 (공)중합체는 폴리에테르계 폴리올 반복단위 (E)들이  
 30 우레탄 결합(U)을 매개로 E-U-E-U-E의 형태로 선형 결합되어 양 말단에

폴리에테르계 폴리올 반복단위를 갖는 형태로 형성될 수 있다.

상기 우레탄 반응은 통상적인 주석계 촉매, 예를 들면, Stannous Octoate, Dibutyltin Dilaurate, Dioctyltin Dilaurate 등의 존재 하에 진행될 수 있다. 또한, 상기 우레탄 반응은 통상적인 폴리우레탄 수지의 제조를 위한 반응 조건 하에서 수행될 수 있다. 예를 들어, 디이소시아네이트 화합물과 폴리에테르계 폴리올 (공)중합체를 질소 분위기 하에서 가한 후, 상기 우레탄 반응 촉매를 투입하여 반응온도 70 내지 80℃에서 1~5시간 반응시켜 폴리우레탄 폴리올 반복단위를 갖는 (공)중합체를 제조할 수 있다.

이어서, 상기 폴리우레탄 폴리올 반복단위를 갖는 (공)중합체의 존재 하에, 유산(D 또는 L-유산)을 축중합하거나, 락티드(D 또는 L-락티드)를 개환 중합하여 발명의 일 구현예에 따른 폴리유산 수지, 특히, 이에 포함되는 블록 공중합체를 제조할 수 있다. 즉, 이러한 중합 반응을 거치게 되면, 하드세그먼트로 포함된 폴리유산 반복단위가 형성되어, 상기 폴리유산 수지가 제조되며, 이때, 적어도 일부의 폴리유산 반복단위 말단에 상기 폴리우레탄 폴리올 반복단위가 결합되어 블록 공중합체가 형성될 수 있다. 예를 들어, 상기 폴리유산 반복단위 말단의 카르복시기가 상기 폴리우레탄 폴리올 반복단위 말단의 히드록시기와 에스테르 결합되면서 상기 블록 공중합체가 형성될 수 있다. 그 결과, 폴리에테르 폴리올과 폴리유산을 먼저 결합시킨 프리폴리머(prepolymer)를 제조한 후 이러한 프리폴리머들을 디이소시아네이트 화합물로 사슬 연장시킨 형태의 공지된 폴리유산계 공중합체나, 상기 프리폴리머들을 3관능 이상의 이소시아네이트 화합물과 반응시킨 공지된 분지형 공중합체와는 상이한 구조 및 유리 전이 온도 등을 나타내는 일 구현예의 블록 공중합체가 형성될 수 있다. 특히, 이러한 일 구현예의 블록 공중합체는 폴리유산 반복단위가 비교적 큰 단위(분자량)로서 서로 결합된 블록(하드세그먼트)을 포함할 수 있으므로, 이를 포함한 폴리유산 수지로 형성된 필름이 좁은 분자량 분포 및 적절한 Tg와, 이에 따른 우수한 기계적 물성 및 내열성 등을 나타낼 수 있다. 이에 비해, 위 공지된 공중합체는 작은 단위(분자량)의 폴리유산 반복단위가 폴리에테르 폴리올 반복단위 등과 랜덤하게 교대 배열된 구조를 가질 수 밖에 없으므로, 이로부터 얻어진 필름은 상술한 유리 전이 온도 등 특성을 충족하지 못하고

기계적 물성이나 내열성 등이 충분치 못하게 된다.

한편, 상기 락티드 개환 중합 반응은 알칼리토류 금속, 희토류 금속, 전이금속, 알루미늄, 게르마늄, 주석 또는 안티몬 등을 포함하는 금속 촉매의 존재 하에 진행될 수 있다. 보다 구체적으로, 이러한 금속 촉매는 이들  
5 금속의 카르본산염, 알콕시도, 할로겐화물, 산화물 또는 탄산염 등의 형태로 될 수 있다. 바람직하게는 상기 금속 촉매로서, 옥틸산 주석, 티탄테트라이소프로폭사이드 또는 알루미늄트리이소프로폭사이드 등을 사용할 수 있다. 또한, 이러한 촉매와 함께 산화방지제가 사용될 수 있음은 이미 상술한 바와 같으며, 이러한 산화 방지제의 사용으로, 황변이 억제되고  
10 외관이 우수한 폴리유산 수지가 제조될 수 있다.

또한, 상술한 락티드 개환 중합 반응 등의 폴리유산 반복단위 형성 단계는 상기 우레탄 반응이 진행된 동일 반응기 내에서 연속적으로 진행될 수 있다. 즉, 폴리에테르 폴리올 중합체 및 디이소시아네이트 화합물을 우레탄 반응시켜 폴리우레탄 폴리올 반복단위를 갖는 중합체를 형성한 후,  
15 이러한 반응기 내에 락티드 등의 단량체 및 촉매 등을 연속적으로 가하여 폴리유산 반복단위를 형성할 수 있다. 그 결과, 폴리우레탄 폴리올 반복단위를 갖는 중합체가 개시제로 작용하면서, 상기 폴리유산 반복단위 및 이를 포함하는 폴리유산 수지가 수율 및 생산성 높게 연속적으로 제조될 수 있다.

상술한 폴리유산 수지는 특정한 하드세그먼트 및 소프트세그먼트가 결합된 블록 공중합체를 포함함에 따라, 폴리유산 수지의 생분해성을 나타내면서도, 보다 향상된 유연성을 나타낼 수 있다. 또한, 유연성을 부여하기 위한 소프트세그먼트가 블리드 아웃되는 것도 최소화될 수 있으며,  
20 이러한 소프트세그먼트의 부가에 의해 필름의 기계적 물성, 내열성, 투명성 또는 헤이즈 특성 등이 저하되는 것도 크게 줄일 수 있다.

또한, 상기 폴리유산 수지는 소정의 유리 전이 온도와, 선택적으로 소정의 용융 온도 등의 물성을 갖게 제조됨에 따라, 이로부터 얻어지는 필름 등이 포장용 재료로서의 최적화된 유연성 및 스티프니스를 나타낼 수 있을 뿐 아니라, 용융 가공성도 우수하게 되고, 내블로킹성 및 내열성 또한  
30 보다 향상된다. 따라서, 이러한 폴리유산 수지는 포장용 필름 등의 포장용

재료에 매우 바람직하게 적용될 수 있다.

이에 발명의 다른 구현예에 따르면, 상술한 폴리유산 수지를 포함하는 포장용 필름이 제공된다. 이러한 포장용 필름은 상술한 폴리유산 수지를 포함함에 따라, 기계적 물성, 내열성, 내블로킹성 및 투명성 등이  
5 우수할 뿐 아니라, 최적화된 유연성 및 스티프니스를 나타낼 수 있으므로, 다양한 분야의 포장용 재료로서 매우 바람직하게 사용될 수 있다.

이러한 포장용 필름은 각 용도에 따라 다양한 두께를 가질 수 있으며, 5 내지 500 $\mu\text{m}$ 의 두께를 가질 수 있다. 예를 들어, 랩 필름이나 봉투 등의 포장용 필름으로 사용될 경우, 유연성, 취급성 및 강도 측면에서 5  
10 내지 100 $\mu\text{m}$ 의 두께, 바람직하게는 7 내지 50 $\mu\text{m}$ 의 두께, 더욱 바람직하게는 7 내지 30 $\mu\text{m}$ 의 두께를 가질 수 있다.

또한, 상기 포장용 필름은 온도 20 $^{\circ}\text{C}$ , 상대습도 65% 하에서, Instron 1123 UTM 만능시험기를 사용하여 연신속도 300mm/분, 그림간 거리 100mm의 조건으로, 폭 10mm, 길이 150mm인 시편에 대해 인장 시험하였을  
15 때, 그 길이 방향 및 폭 방향의 영률 합계가 약 350 내지 750 kgf/mm<sup>2</sup>로 될 수 있고, 바람직하게는 약 450 내지 650 kgf/mm<sup>2</sup>, 더욱 바람직하게는 약 500 내지 600 kgf/mm<sup>2</sup>로 될 수 있다. 이러한 영률 합계의 범위는 상기 포장용 필름의 최적화된 유연성 및 스티프니스를 반영할 수 있으며, 이러한 유연성 및 스티프니스는 상기 폴리유산 수지가 상술한 구조적 특성 및 유리 전이  
20 온도 등을 충족함에 따른 것으로 보인다.

다만, 상기 영률 합계가 지나치게 낮아지는 경우, 필름의 제막 및 가공 공정시 찌그러짐이나 느슨함이 발생하고 취급성, 공정 투과성, 슬릿(Slit) 가공성 또는 형태 유지 특성이 불량하게 될 수 있다. 또한, 랩 필름 사용시 필름의 슬립성 부족으로 이형성이 부족하게 되거나, 용기 등의 물품이나  
25 식품을 둘러싸기 전에 필름 변형으로 효율적 포장이 어렵게 될 수 있다. 반대로 영률 합계가 지나치게 높아지는 경우, 포장 가공시 필름이 접히는 경우 접힘선(folding line)이 그대로 남아서 외관상 좋지 않게 되거나, 포장하는 물품이나 식품의 형상에 따라 변형되지 않아 포장에 어려움을 초래할 수 있다.

30 그리고, 상기 포장용 필름은 상기 영률과 동일 조건 하에서 인장

시험하였을 때, 그 길이 방향 및 폭 방향에서 모두 약 10 kgf/mm<sup>2</sup> 이상의 초기인장강도, 바람직하게는 약 12 kgf/mm<sup>2</sup> 이상의 초기인장강도, 더욱 바람직하게는 약 15 kgf/mm<sup>2</sup> 이상 최대 약 30 kgf/mm<sup>2</sup> 이하의 초기인장강도를 가질 수 있다. 만일, 초기인장강도가 이에 못 미치는 경우, 필름의 취급성이  
5 불량해지고, 포장 후에도 쉽게 파단되어 내용물 손상의 위험이 발생할 수 있다.

또한, 상기 포장용 필름은 100℃ 열풍오븐에서 1시간 처리한 때의 무게 변화율이 약 3wt% 이하, 바람직하게는 약 0.01 내지 3.0wt%, 더욱 바람직하게는 약 0.05 내지 1.0wt%로 될 수 있다. 이러한 특성은 상기  
10 포장용 필름의 우수한 내열성 및 내블리드 아웃(Anti-bleed out) 특성 등을 반영할 수 있다. 만일, 상기 무게 변화율이 약 3wt% 이상이면 필름의 치수안정성이 불량하게 되고, 이는 가소제, 잔류 단량체 또는 첨가제 등이 블리드 아웃됨을 의미하는 것으로 이들 성분이 포장 내용물을 오염시킬 수 있다.

그리고, 상기 포장용 필름은 헤이즈가 약 3% 이하이고, 광 투과율이 약 85% 이상으로 될 수 있으며, 바람직하게는 헤이즈가 약 2% 이하이고, 광 투과율이 약 90% 이상이며, 더욱 바람직하게는 헤이즈가 약 1% 이하이고, 광 투과율이 약 92% 이상으로 될 수 있다. 만일, 헤이즈가 지나치게 크거나 광 투과율이 지나치게 낮아지면, 필름 포장시 내용물을  
20 쉽게 분간할 수 없고, 인쇄층이 사용되는 다층 필름 적용시 인쇄 이미지가 선명하게 나타나기 어렵다.

상술한 포장용 필름은 그 효과를 저해하지 않는 범위에서 필요에 따라, 열 밀봉성이나, 수증기, 산소 또는 탄산가스 등의 가스 배리어성, 이형성, 인쇄성 등 식품 포장 재료로서 요구되는 특성을 부여해도 좋다.  
25 이를 위해, 이러한 특성을 갖는 중합체가 화합물을 필름에 배합시키거나, 상기 포장용 필름의 적어도 일면에 아크릴 수지, 폴리에스터 수지, 실리콘계 수지 등의 열가소성 수지나 대전방지제, 계면활성제, 이형제 등을 도포할 수도 있다. 또한, 다른 방법으로서, 폴리올레핀계 실런트 등과 같은 기능을 갖는 다른 필름을 공압출하여 다층 필름의 형태로 제조할 수도 있다. 기타  
30 접착 또는 적층 등의 방법으로 다층 필름의 형태로 제조할 수도 있다.

한편, 상술한 포장용 필름은 통상적인 방법에 따라 제조될 수 있다. 예를 들어, 상술한 폴리유산 수지에 대해 Inflation법, 순차적 2축 연신법, 동시 2축 연신법 등을 적용하여 연신 필름의 형태로 형성한 후, 이를 열고정할 수 있다. 이때, 상기 연신 필름 형성 공정은 T 다이가 장착된  
 5 압출기로 상기 폴리유산 수지를 Sheet상 용융 압출하고, 이러한 Sheet상 용융 압출물을 냉각 및 고화하여 미연신 필름을 얻은 후, 이러한 미연신 필름을 길이 방향 및 폭 방향으로 연신하는 방법으로 진행할 수 있다.

상기 필름의 연신 조건은 열수축 특성, 치수 안정성, 강도, 영률 등에 따라 적절하게 조정할 수 있다. 예를 들어, 최종 제조된 포장용 필름의 강도  
 10 및 유연성의 측면에서, 연신 온도는 폴리유산 수지의 유리전이온도 이상, 결정화 온도 이하로 조절함이 바람직하다. 또한, 연신 비율은 길이 및 폭 방향으로 각각 약 1.5 내지 10배의 범위로 할 수 있고, 길이와 폭 방향 연신 비율을 서로 다르게 조절할 수도 있음은 물론이다.

이러한 방법으로 연신 필름을 형성한 후에는, 열고정을 통해 포장용  
 15 필름을 최종 제조하는데, 이러한 열고정은 필름의 강도, 치수 안정성을 위해 100℃ 이상에서 약 10초 이상 처리하는 것이 바람직하다.

상술한 포장용 필름은 장기간 보관시에도 뛰어난 유연성과 투명성을 가질 뿐 아니라, 충분한 강도 등의 기계적 물성과 내블리드 아웃(Anti-bleed out) 특성 등을 나타낼 수 있다. 또한, 폴리유산 수지 특유의 생분해성을  
 20 나타낼 수 있다. 따라서, 이러한 포장용 필름은 다양한 분야의 포장용 재료로서 바람직하게 적용될 수 있다. 예를 들어, 생활소비재 또는 식료품 일반 포장지/봉투, 냉장/냉동 식품 포장, Shrinkable over-wrapping film, Bundle 묶음용 필름, 생리대 또는 유아용품 등 위생용품 필름, Lamination 필름, Shrinkable Label 포장 및 스낵 포장용 Mat 필름뿐만 아니라, 농업용 멀티  
 25 필름, 자동차 도막 보호 시트, 쓰레기 봉투 및 퇴비 주머니 등의 산업자재 포장용 재료로도 널리 사용될 수 있다.

#### 【발명의 효과】

상술한 바와 같이, 본 발명에 따르면 폴리유산 수지 특유의 생분해성을 나타내면서도, 최적화된 유연성 및 스티프니스와, 우수한 기계적  
 30 물성, 내열성, 투명성, 내블로킹성 및 내블리드 아웃(Anti-bleed out) 특성 등을

나타내는 폴리유산 수지 및 포장용 필름이 제공될 수 있다. 따라서, 이러한 폴리유산 수지 및 포장용 필름을 다양한 분야의 포장용 재료로서 바람직하게 적용하여 원유기반 수지에서 얻어진 포장용 필름을 대체할 수 있고, 환경 오염 방지에 크게 기여할 수 있다.

5 **【발명을 실시하기 위한 구체적인 내용】**

이하, 발명의 구체적인 실시예를 통해, 발명의 작용 및 효과를 보다 상세히 설명한다. 다만, 이러한 실시예는 발명의 예시로 제시된 것에 불과하며, 이에 의해 발명의 권리범위가 정해지는 것은 아니다.

10 \* 물성 정의 및 측정 방법: 후술하는 실시예에서 각 물성의 정의 및 측정 방법은 이하에 정리된 바와 같다.

(1) NCO/OH: 폴리우레탄 폴리올 반복단위의 형성을 위한 “디이소시아네이트 화합물(예를 들어, 헥사메틸렌 디이소시아네이트)의 이소시아네이트기/폴리에테르계 폴리올 반복단위(또는 (공)중합체)의 말단 히드록시기”의 반응 몰비를 나타낸다.

(2) OHV(KOHmg/g): 폴리우레탄 폴리올 반복단위(또는 (공)중합체)를 디클로로메탄에 용해시킨 후 아세틸화하고, 이것을 가수분해하여 생기는 아세트산을 0.1N KOH 메탄올 용액으로 적정함으로써 측정하였다. 이는 상기 폴리우레탄 폴리올 반복단위(또는 (공)중합체)의 말단에 존재하는 히드록시기의 개수에 대응한다.

(3) Mw 및 Mn (g/mol)과, 분자량 분포(Mw/Mn): 폴리유산 수지를 Chloroform에 0.25중량% 농도로 용해하고, Gel permeation chromatography (제조원: Viscotek TDA 305, Column: Shodex LF804 \* 2ea)를 이용하여 측정하였고, Polystyrene을 표준물질로서 중량 평균 분자량(Mw) 및 수 평균 분자량(Mn)을 각각 산출하였다. 이렇게 산출된 Mw 및 Mn으로부터 분자량 분포값을 계산하였다.

(4) Tg (유리전이온도, °C): 시차주사열량계 (제조원: TA Instruments)를 사용하여, 시료를 용융 급냉시킨 후에 10°C/분으로 승온시켜 측정하였다. 흡열 곡선 부근의 베이스 라인과 각 접선의 중앙값(mid value)을 Tg로 하였다.

(5) T<sub>m</sub>(용융온도, °C): 시차주사열량계(제조원: TA Instruments)를 사용하여, 시료를 용융 급냉시킨 후에 10°C/분으로 승온시켜 측정하였다. 결정의 용융 흡열 Peak의 최대치(Max value) 온도를 T<sub>m</sub>으로 하였다.

(6) M<sub>wp</sub> (g/mol) 및 수학적 식 1: 폴리우레탄 폴리올 반복단위(또는 (공)중합체)를 THF에 0.5 중량% 농도로 용해하고, Gel permeation chromatography (제조원: Viscotek TDA 305, Column: Shodex LF804 \* 2ea)를 이용하여 측정하였고, Polystyrene을 표준물질로서 소프트세그먼트의 수 평균 분자량(M<sub>wp</sub>)을 산출하였다. 이러한 소프트세그먼트의 수 평균 분자량 및 각 세그먼트의 함량 등을 하기 수학적 식 1에 대입하여 수학적 식 1에 따른 값을 산출하였다:

[수학적 식 1]

$$75,000 \leq [(W_L/144.125)/(W_P/M_{WP})]*144.125+M_{WP} \leq 220,000$$

상기 수학적 식 1에서, W<sub>L</sub> 및 W<sub>P</sub> 는 전체 폴리유산 수지의 100 중량부에 대해, 하드세그먼트 및 소프트세그먼트의 중량부를 각각 나타내고, M<sub>wp</sub> 는 소프트세그먼트의 수 평균 분자량을 나타낸다.

(7) 폴리우레탄 폴리올 반복단위의 함량 (wt%): 600Mhz 핵자기공명(NMR) 스펙트로미터를 사용하여, 각 제조된 폴리유산 수지 내에 포함되는 폴리우레탄 폴리올 반복단위의 함량을 정량하였다.

(8) 압출상태 및 용융점도: 미연신 Sheet 제작을 위해 T 다이(die)를 장착한 지름 30mm single screw 압출기에서 폴리유산 수지를 200 내지 250°C 압출온도 조건으로 Sheet상으로 압출하여 5°C로 냉각한 드럼(drum)위에 정전인가 캐스트(cast)하였다. 이때, Sheet상 토출물의 용융 점도를 미국 피지카(Physica) 사의 피지카 레오미터(Physica Rheometer)를 이용하여 측정하였다. 구체적으로, 25mm 평행 플레이트형(Parallel plate type) 전단력을 가하는 도구를 통해, 토출물의 최초 온도를 유지하면서 전단율(shear rate, 1/s) = 1에서 용융 수지의 용융점도(Complex viscosity, Pa · s)을 상기 피지카 레오미터(Physica Rheometer)로 측정하였고, 용융점도의 상태(압출상태)를 다음의 기준에 따라서 평가하였다.

◎: 용융점도가 양호하여 냉각드럼에 권취가 양호함, ○: 용융점도가 약간 낮아서 어렵지만 권취는 가능함, ×: 용융점도가 너무 낮아서 권취가

불가능함.

(9) 초기인장강도(kgf/mm<sup>2</sup>) MD, TD: 길이 150mm, 폭 10mm인 필름 샘플을 온도 20℃, 습도 65%RH의 분위기에서 24시간 동안 숙성하고, ASTM D638에 준하여 UTM(제조사: INSTRON) 만능시험기를 사용하여 연신속도 5 300mm/분, 그립간 거리 100mm 조건으로 인장강도를 측정하였다. 합계 5회 시험의 평균치를 결과치로 표시하였다. 필름의 길이방향을 MD, 폭방향을 TD로 표시하였다.

(10) 신율 (%) MD, TD: 상기 (6)의 인장강도와 같은 조건에서 필름이 파단할 때까지의 신율을 측정하여 합계 5회 시험의 평균치를 결과치로 10 표시하였다. 필름의 길이방향을 MD, 폭방향을 TD로 표시하였다.

(11) F5(kgf/mm<sup>2</sup>) MD, TD: 상기 (6)의 인장시험으로 얻어진 응력-왜곡 곡선에서 5% 변형시의 응력의 점을 접점으로 하는 접선의 경사를 구하고, 이 경사로부터 얻어지는 5% 신장시의 응력의 값을 구하고, 합계 5회 시험의 평균치를 결과치로 표시하였다. 필름의 길이방향을 MD, 폭방향을 TD로 15 표시하였다.

(12) F100(kgf/mm<sup>2</sup>) MD: 상기 (6)의 인장시험으로 얻어진 응력-왜곡 곡선에서 100% 변형시의 응력의 점을 접점으로 하는 접선의 경사를 구하고, 이 경사로부터 얻어지는 100% 신장시의 응력의 값을 구하고, 합계 5회 시험의 평균치를 결과치로 표시하였다. 필름의 길이방향 MD에 대해서만 20 측정하였다.

(13) 영률(kgf/mm<sup>2</sup>) MD, TD: 상기 (6)의 인장시험과 동일한 시편으로 ASTM D638에 준하여 UTM(제조사: INSTRON) 만능시험기를 사용하여 연신속도 300mm/분, 그립간 거리 100mm 조건으로 영률을 측정하였다. 합계 5회 시험의 평균치를 결과치로 표시하였다. 이러한 영률 값, 특히, 길이 및 25 폭 방향에서 측정한 영률의 합계 값은 필름의 유연성에 대응하는 것으로, 영률 합계 값이 낮을수록 유연성이 우수한 것을 확인할 수 있다. 필름의 길이방향을 MD, 폭 방향을 TD로 표시하였다.

(14) 물결무늬(가로줄): 서로 분자량 차이가 나는 두 종류의 수지 또는 수지와 가소제를 컴파운딩하여 필름을 압출하였을 때, 용융점도 차이에 30 의해 발생하는 물결무늬 정도를 A4 크기 필름 샘플에서 다음의 기준에

따라서 평가하였다.

◎: 물결무늬(가로줄) 발생 없음, ○: 3개 이내의 물결무늬(가로줄) 발생, ×: 5개 이상의 물결무늬(가로줄) 발생.

5 (15) 100℃ 무게변화율(%): 사전에 필름 샘플을 온도 23℃, 습도 65%RH의 분위기에서 24시간 동안 숙성하고, 열처리전 중량을 측정하였다. 이후, 100℃의 열풍 오븐 중에서 60분간 처리한 뒤 재차 처리전과 동일한 조건으로 숙성을 실시한 후 중량을 측정하였다. 열처리 전후에서 중량변화에 대한 처리전의 중량 비율로 결과치를 산출하였다.

10 (16) Pin Hole 발생 및 내블리드 아웃 특성: 상기 (12)의 열처리 후 필름 샘플의 표면을 관찰하여 Pin hole 발생 여부를 측정하였다. 또한, 촉감에 의해 저분자량 가소제 성분이 필름표면으로 블리드 아웃된 정도를 A4 크기 필름 샘플에서 다음의 기준에 따라서 평가하였다.

◎: Pin hole 및 Bleed out 발생 없음, ○: Pin hole 5개 이내 또는 Bleed out 발생 있으나 심하지 않음, ×: Pin hole 5개 이상 또는 Bleed out 발생 심함.

15 (17) 헤이즈(%) 및 광 투과율(%): 사전에 필름 샘플을 온도 23℃, 습도 65%RH의 분위기에서 24시간 동안 숙성하고, JIS K7136에 준하여 Haze meter(모델명: 일본 NDH2000)를 이용해 다른 부분 3군데에 대해 측정하여 평균치를 결과치로 산출하였다.

20 (18) 내블로킹성: 스탬핑 호일의 COLORIT P타입 (쿨츠사 제) 을 사용하여, 필름 샘플의 대전방지면과 인쇄면을 맞추고 40℃의 온도 및 1 Kg / cm<sup>2</sup> 압력 하에서 24시간 동안 방치한 후, 대전방지층과 인쇄면의 블로킹 상태를 관찰하였다. 이러한 관찰 결과를 토대로 하기와 같은 기준으로 대전방지층(A층)과 인몰드용 전사박의 인쇄면과의 내블로킹성을 평가하였다. 이때, ○까지가 실용성능을 만족한다.

25 ◎: 변화없음, ○: 약간의 표면 변화 있음(5% 이하), ×: 5% 초과 박리

하기 실시예 및 비교예에서 사용된 원료는 다음과 같다:

30 1. 폴리에테르계 폴리올 반복단위(또는 (공)중합체) 또는 그 대응 물질

- PPDO 2.4: 폴리(1,3-프로판디올); 수 평균 분자량 2,400
- PPDO 2.0: 폴리(1,3-프로판디올); 수 평균 분자량 2,000
- PPDO 1.0: 폴리(1,3-프로판디올); 수 평균 분자량 1,000
- PTMEG 3.0: 폴리테트라메틸렌글리콜; 수 평균 분자량 3,000
- 5 - PTMEG 2.0: 폴리테트라메틸렌글리콜; 수 평균 분자량 2,000
- PTMEG 1.0: 폴리테트라메틸렌글리콜; 수 평균 분자량 1,000
- PEG 8.0: 폴리에틸렌글리콜; 수 평균 분자량 8,000
- PBSA 11.0: 1,4-부탄디올 및 숙신산과 아디핀산의 축합체로 만들어진 지방족 폴리에스테르 폴리올; 수 평균 분자량 11,000

10

## 2. 디이소시아네이트 화합물(혹은 3 관능 이상의 이소시아네이트)

- HDI: 헥사메틸렌디이소시아네이트
- D-L75: Bayer사 Desmodur L75 (TRIMETHYLOL PROPANE + 3 톨루엔 디이소시아네이트)

15

## 3. 락티드 단량체

- L-락티드 또는 D-락티드: Purac사 제품 광학순도 99.5% 이상

## 4. 산화방지제 등

- 20 - TNPP: Tris(nonylphenyl) phosphite
- U626: Bis (2,4-di-tbutylphenyl)Pentaerythritol Diphosphite
- S412: Tetrakis[methane-3-(laurylthio)propionate]methane
- PEPQ: (1,1'-Biphenyl)-4,4'-Diylbisphosphonous acid tetrakis [2,4-bis(1,1-dimethylethyl)phenyl] ester
- 25 - I-1076: octadecyl 3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate
- O3: Bis[3,3-bis-(4'-hydroxy-3'-tert-butyl-phenyl)butanoicacid]glycol ester

### A. 폴리유산 수지 A~E, J 및 N의 제조

- 30 질소가스 도입관, 교반기, 촉매투입구, 유출 콘텐서와 진공 시스템을

장착한 8ℓ 반응기에, 하기 표 1에 나타낸 바와 같은 성분 및 함량의 반응물을 촉매와 함께 충전시켰다. 촉매로는 전체 반응물 함량 대비 130ppmw의 Dibutyltin Dilaurate를 사용하였다. 질소 기류 하에서 반응기 온도 70℃에서 2시간 동안 우레탄 반응을 진행하고, 4kg의 L-(혹은 D-)락티드를 투입하여 5회 질소 Flushing을 실시하였다.

이후, 150℃까지 승온하여 L-(혹은 D-)락티드를 완전 용해하고, 촉매투입구를 통해 전체 반응물 함량 대비 촉매 Tin 2-ethylhexylate 120ppmw를 톨루엔 500ml로 희석하여 반응 용기 내에 첨가하였다. 1kg 질소 가압 상태에서 185℃로 2시간 동안 반응을 진행하고, 인산 200ppmw를 촉매투입구로 첨가 및 15분간 혼합하여 잔류촉매를 불활성화시켰다. 이어서, 0.5torr에 도달할 때까지 진공반응을 통해 미반응 L-(혹은 D-)락티드(최초 투입량의 약 5 중량)를 제거하였다. 획득한 수지의 분자량 특성, 수학적 1, Tg 및 Tm 등을 측정하여 표 1에 나타내었다.

15

### B. 폴리유산 수지 L의 제조

질소개스 도입관, 교반기, 촉매투입구, 유출 콘덴서와 진공 시스템을 장착한 8ℓ 반응기에, 하기 표 1에 나타낸 바와 같은 폴리올과 4kg의 L-락티드를 투입하고 5회 질소 Flushing을 실시하였다. 150℃까지 승온하여 L-락티드를 완전 용해하고, 촉매투입구를 통해 촉매 Tin 2-ethylhexylate 120ppmw를 톨루엔 500ml로 희석하여 반응 용기 내에 첨가하였다. 이어서, 1kg 질소 가압 상태에서 185℃로 2시간 반응을 진행하고, 인산 200ppmw를 촉매투입구로 첨가 및 15분간 혼합하여 잔류촉매를 불활성화시켰다. 0.5torr에 도달할 때까지 진공반응을 통해 미반응 L-락티드를 제거하였다. 획득한 수지의 분자량 특성, 수학적 1, Tg 및 Tm 등을 측정하여 표 1에 나타내었다.

25

### C. 폴리유산 수지 M의 제조

30

질소개스 도입관, 교반기, 촉매투입구, 유출 콘덴서와 진공 시스템을 장착한 8ℓ 반응기에, 하기 표 1에 나타낸 바와 같은 1-Dodecanol 6g과 4kg의 L-락티드를 투입하고 5회 질소 Flushing을 실시하였다. 150℃까지 승온하여 L-락티드를 완전 용해하고, 촉매투입구를 통해 촉매 Tin 2-ethylhexylate 5 120ppmw를 톨루엔 500ml로 희석하여 반응 용기 내에 첨가하였다. 이어서, 1kg 질소 가압 상태에서 185℃로 2시간 반응을 진행하고, 인산 200ppmw를 촉매투입구로 첨가 및 15분간 혼합하여 잔류촉매를 불활성화시켰다. 0.5torr에 도달할 때까지 진공반응을 통해 미반응 L-락티드를 제거하였다. 획득한 수지의 분자량 특성, 수확식 1, Tg 및 Tm 등을 측정하여 표 1에 나타내었다.

10

#### D. 폴리유산 수지 O의 제조

질소개스 도입관, 교반기, 촉매투입구, 유출 콘덴서와 진공 시스템을 장착한 8ℓ 반응기에, 하기 표 1에 나타낸 바와 같은 PBSA 15 폴리올(폴리에스테르 폴리올)과 HDI를 투입하고 5회 질소 Flushing을 실시하였다. 촉매로는 전체 반응물 함량 대비 130ppmw의 Dibutyltin Dilaurate를 사용하였다. 질소 기류 하에서 반응기 온도 190℃에서 2시간 동안 우레탄 반응을 진행하고, 4kg의 L-락티드를 투입하고, 질소 분위기에서 190℃에서 L-락티드를 완전 용해하고, 촉매투입구를 통해 전체 반응물 함량 20 대비 부가중합 촉매 Tin 2-ethylhexylate 120ppmw와 Ester 및/또는 Ester amide 교환촉매로서 Dibutyltin Dilaurate 1000ppmw을 톨루엔 500ml로 희석하여 반응 용기 내에 첨가하였다. 1kg 질소 가압 상태에서 190℃로 2시간 동안 반응을 진행하고, 인산 200ppmw을 촉매투입구로 첨가 및 15분간 혼합하여 잔류촉매를 불활성화시켰다. 이어서, 0.5torr에 도달할 때까지 진공반응을 25 통해 미반응 L-락티드(최초 투입량의 약 5 중량)를 제거하였다. 획득한 수지의 분자량 특성, 수확식 1, Tg 및 Tm 등을 측정하여 표 1에 나타내었다.

#### E. 폴리유산 수지 P의 제조

30 질소개스 도입관, 교반기, 촉매투입구, 유출 콘덴서와 진공 시스템을

장착한 8ℓ 반응기에, 하기 표 1에 나타낸 바와 같은 PEG와 3.6kg의 L-락티드와 0.4kg의 D-락티드를 투입하고 5회 질소 Flushing을 실시하였다. 150℃까지 승온하여 락티드를 완전 용해하고, 촉매투입구를 통해 촉매 Tin 2-ethylhexylate 120ppmw를 톨루엔 500ml로 희석하여 반응 용기 내에  
 5 첨가하였다. 이어서, 1kg 질소 가압 상태에서 185℃로 2시간 반응을 진행하고, 인산 200ppmw을 촉매투입구로 첨가 및 15분간 혼합하여 잔류촉매를 불활성화시켰다. 0.5torr에 도달할 때까지 진공반응을 통해 미반응 L-락티드(최초 투입량의 약 5 중량)를 제거하였다. 이 후에 촉매투입구를 통해  
 10 하기 표 1에 나타낸 바와 같은 HDI와 촉매 130ppmw의 Dibutyltin Dilaurate 120ppmw 을 톨루엔 500ml로 희석하여 반응 용기 내에 첨가하였다. 질소분위기하에서 190℃로 1시간 동안 반응을 진행하고, 획득한 수지의 분자량 특성, 수학적 1, Tg 및 Tm 등을 측정하여 표 1에 나타내었다.

#### F. 폴리유산 수지 Q의 제조

15

질소가스 도입관, 교반기, 촉매투입구, 유출 콘덴서와 진공 시스템을 장착한 8ℓ 반응기에, 하기 표 1에 나타낸 바와 같은 PEG와 3.6kg의 L-락티드와 0.4kg의 D-락티드를 투입하고 5회 질소 Flushing을 실시하였다. 150℃까지 승온하여 락티드를 완전 용해하고, 촉매투입구를 통해 촉매 Tin 2-ethylhexylate 120ppmw를 톨루엔 500ml로 희석하여 반응 용기 내에  
 20 첨가하였다. 이어서, 1kg 질소 가압 상태에서 185℃로 2시간 반응을 진행하고, 인산 200ppmw을 촉매투입구로 첨가 및 15분간 혼합하여 잔류촉매를 불활성화시켰다. 0.5torr에 도달할 때까지 진공반응을 통해 미반응 L-락티드(최초 투입량의 약 5 중량)를 제거하였다. 이 후에 촉매투입구를 통해  
 25 하기 표 1에 나타낸 바와 같은 D-L75와 촉매 130ppmw의 Dibutyltin Dilaurate 120ppmw 을 톨루엔 500ml로 희석하여 반응 용기 내에 첨가하였다. 질소분위기하에서 190℃로 1시간 동안 반응을 진행하고, 획득한 수지의 분자량 특성, 수학적 1, Tg 및 Tm 등을 측정하여 표 1에 나타내었다.

30

**G. 필름 실시예 1~5, 비교예 1 및 5 내지 8의 제조**

상기 A 내지 F에서 제조된 폴리유산 수지를 80℃로 6시간 동안 1torr의 진공 하에서 감압 건조한 뒤, T 다이(die)를 장착한 지름 30mm single screw 압출기에서 표 2에 나타낸 압출온도 조건으로 Sheet상으로 압출하였다. 5℃로 냉각한 드럼(drum)위에 정전인가 캐스트(cast)하여 미연신 필름을 제작했다. 이 미연신 필름을 표 2에 나타낸 연신조건으로 가열롤 사이에서 길이방향으로 3배 연신한 뒤, 길이 방향 연신된 필름을 clip으로 고정하고 Tenter 내로 이끌어 폭 방향으로 4배 연신하고, 폭 방향으로 고정한 상태로 120℃, 60초간의 열처리를 진행하였다. 이를 통해, 두께 20um의 2축 연신 폴리유산 수지 필름을 얻었다. 얻어진 필름의 평가결과를 표 2에 함께 나타내었다

**H. 필름 실시예 6, 비교예 2~4의 제조**

표 2에 나타낸 수지 혼합물 또는 폴리올을 80℃로 6시간 1torr의 진공 하에서 감압 건조한 뒤, 2축 혼련 압출기에서 190℃의 온도로 용융 혼련하고 Chip화한 조성물을 얻었다. 이 조성물을 80℃로 6시간 동안 1torr의 진공 하에서 감압 건조한 뒤, 상기 G의 방법과 동일하게 두께 20um의 2축 연신 폴리유산 수지 필름을 제조하여 평가결과를 표 2에 함께 나타내었다.

[표 1]

	수지 A	수지 B	수지 C	수지 D	수지 E	수지 J	수지 L	수지 M	수지 N	수지 O	수지 P	수지 Q
PPDO 2.4 (g)		378.8							150.3			
PPDO 2.0 (g)						947.3						
PPDO 1.0 (g)			209.5									

PTMEG 3.0 (g)	386.9											
PTMEG 2.0 (g)					755.5							
PTMEG 1.0 (g)				184.8								
PEG 8.0 (g)							2400				800	800
PBSA 11.0 (g)										800		
HDI (g)	13.1	21.2	30.5	15.2	44.4	52.6			9.7	9.5	10.1	
D-L75 (g)												14.9
NCO/OH	0.6	0.8	0.9	0.50	0.70	0.65			0.92	0.8	0.7	0.65
OHV(KOH mg/g)	10	6	4	20	6	8	47		2.5	3	5.5	5.5
소프트세 그먼트 분자량(Mw p)	10K	14K	12K	4.5K	15K	14K	8K	-	40K	11K	8K	8K
수학식 1	1000 00	1400 00	2000 00	9000 0	8823 5	6666 7	2051 3	-	1000 000	6111 1	4444 4	4705 9
TNPP (g)			4						5			
U626 (g)	2	3						3				
PEPQ (g)				4								
S412 (g)				2								
I-1076 (g)		1										
O3 (g)	2											
L-락티드 (g)	4000		4000		4000	4000	4000	4000	4000	4000	3600	3600
D-락티드 (g)		4000		4000							400	400

IV (dl/g)	0.95	1.35	1.52	0.64	0.92	0.52	0.2	1.55	-	-	-	-
Mn (×1,000, g/mol)	75	122	148	60	70	41	14	128	170	65	60	55
Mw (×1,000, g/mol)	148	245	315	115	149	78	26	295	410	185	150	215
MWD	1.97	2.01	2.13	1.92	2.13	1.90	1.86	2.30	2.41	2.85	2.50	3.91
Tg (°C)	49	42	54	55	31	24	15	65	58	18	22	17
Tm (°C)	170	168	172	173	164	165	130	176	174	85, 165	145	142
폴리우레 탄 폴리올 반복단위 함량(wt%)	10%	10%	6%	5%	17%	21%	39%	0%	4%	18%	18%	17%

상기 표 1을 참조하면, 수지 A~E는 분자량 1,000 내지 2,400의 폴리(1,3-프로판디올) 또는 수 평균 분자량 1,000 내지 3,000의 폴리테트라메틸렌글리콜을 NCO/OHV 가 0.5 내지 0.99 비율로 되도록 1,6-  
 5 Hexamethylene diisocyanate와 우레탄 반응시켜 상기 폴리(1,3-프로판디올) 등의 폴리에테르 폴리올 반복단위들이 선형 연결된 폴리우레탄 폴리올 반복단위(또는 (공)중합체)를 얻고, 이를 개시제 및 소프트세그먼트로 사용해 얻어진 폴리유산 수지(블록 공중합체)에 해당한다. 또한, 이러한 폴리유산 수지는 상기 폴리우레탄 폴리올 반복단위의 소프트세그먼트를 5  
 10 내지 20 중량%의 적절한 함량으로 포함하고 상기 수학식 1의 값이 80,000 내지 200,000으로서 수학식 1의 관계를 충족하는 것이다.

이러한 폴리유산 수지에서 상기 폴리우레탄 폴리올 반복단위(또는 (공)중합체)는 OHV 3 내지 20의 값을 가짐에 따라, 폴리유산 반복단위의 형성을 위한 중합과정에서 개시제로서의 역할을 바람직하게 할 수 있음이 확  
 15 인되었다. 또한, 최종 제조된 폴리유산 수지 A~E는 중량 평균 분자량

100,000 내지 400,000, 분자량 분포 1.80 내지 2.15, Tg 25 내지 55°C 및 Tm 160 내지 178°C인 것으로, Chip화가 가능할 뿐 아니라 단독으로 필름압출온도 200°C 이상에서 용융점도가 적당하여 필름 생성이 가능함이 확인되었다.

5 이에 비해, 수지 J는 폴리우레탄 폴리올 반복단위(또는 (공)중합체)의 함량 및 사용량이 20 중량%를 초과하여 상당히 높았기 때문에, 상기 수학적 식 1의 값이 66667로서 수학적 식 1의 관계를 충족하지 못하고, 최종 제조된 폴리유산 수지의 중량 평균 분자량이 100,000에 못 미치게 되며, 유리전이온도가 25°C에 못미치게 됨이 확인되었다.

10 그리고, 수지 L은 분자량 8,000의 폴리에틸렌글리콜을 우레탄 반응 없이 바로 L- 락티드의 개환 중합에서 개시제로 활용하여 폴리유산 수지의 제조를 시도한 것이다. 그러나, 이러한 경우, 개시제의 OHV가 높아서 원하는 중량 평균 분자량의 폴리유산 수지를 얻을 수가 없었다. 또, 상기 수지 L은 Tg가 15°C에 불과하고, 상기 수학적 식 1의 관계를 충족하지 못하고, 15 중합 Conversion이 낮으며, 필름압출온도 200°C 이상에서는 용융점도가 너무 낮아서 단독으로는 필름 생성이 불가능함이 확인되었다.

또한, 수지 M은 수지 내 유연화 성분(폴리우레탄 폴리올 반복단위)의 도입 없이, 일반적인 폴리유산 수지 제조방법에 따라 소량의 1-Dodecanol을 개시제로 활용하여 L- 락티드를 개환 중합해 제조된 폴리유산 20 수지에 해당한다. 이러한 폴리유산 수지의 경우 필름압출온도 200°C 이상에서 단독으로 필름 생성은 가능하였다. 다만, 이러한 폴리유산 수지는 분자량 분포가 2.30으로서 상당히 넓음이 확인되었다.

그리고, 수지 N은 폴리우레탄 폴리올 반복단위(또는 (공)중합체)를 얻고, 이를 개시제 및 소프트세그먼트로 사용해 얻어진 폴리유산 수지에 25 해당하기는 하지만, 폴리우레탄 폴리올 반복단위의 소프트세그먼트를 5 중량% 미만의 낮은 함량으로 포함하고, 유리 전이 온도가 58°C로서 높으며, 상기 수학적 식 1의 값이 1000000로서 그 관계를 충족하지 못하는 것이다. 이러한 폴리유산 수지는 400000을 초과하는 중량 평균 분자량을 가지며, 분자량 분포 역시 2.41로 상당히 넓음이 확인되었다.

30 또, 수지 O는 폴리에테르 폴리올 반복단위가 아닌, PBSA와 같은

- 폴리에스테르 폴리올 반복단위로부터 형성된 폴리우레탄을 수지 내 유연화 성분으로 사용하는 한편, 개환 중합 촉매와, 에스테르 교환 촉매 및/또는 에스테르 아미드 교환 촉매의 존재 하에, 상기 폴리우레탄과 락티드를 공중합하여 얻어진 폴리유산계 공중합체이다. 이러한 폴리유산계 공중합체에서는 상기 에스테르 및/또는 에스테르 아미드 교환 반응이 일어나면서, 상기 폴리우레탄이 작은 세그먼트 크기로 랜덤하게 도입되어 폴리유산 반복단위와 공중합된 형태를 띠게 된다. 이러한 수지 O는 분자량 분포가 2.85로 넓고, Tg가 본 발명에 비해 지나치게 낮으며, Tm 또한 비교적 낮은 것으로 확인된다.
- 5
- 10 마지막으로, 수지 P와 Q는 폴리에테르 폴리올 반복단위에 락티드를 먼저 부가중합하여 상기 폴리에테르 폴리올 반복단위와 폴리유산 반복단위가 공중합된 프리폴리머를 제조한 후에 이러한 프리폴리머를 디이소시아네이트 화합물로 사슬 연장시킨 공중합체(수지 P) 및 상기 프리폴리머들을 3관능 이상의 이소시아네이트 화합물과 반응시킨 분지형 공중합체(수지 Q)에 해당한다. 이러한 수지 P 및 Q는 분자량 분포가 2.50
- 15 및 3.91로 넓고, Tg가 본 발명에 비해 지나치게 낮으며, Tm 또한 비교적 낮은 것으로 확인된다.

[표 2]

	실 시 예 1	실 시 예 2	실 시 예 3	실 시 예 4	실 시 예 5	실 시 예 6	비 교 예 1	비 교 예 2	비 교 예 3	비 교 예 4	비 교 예 5	비 교 예 6	비 교 예 7	비 교 예 8
수지 1 (wt%)	A 100	B 100	C 100	D 100	E 100	E 50	M 100	L 40	PD O 10	PBS A 10	N 100	O 100	P 100	Q 100
수지 2 (wt%)						M 50		M 60	M 90	M 90				
압출온도 (°C)	220	230	240	200	200	240	240	200	200	200	250	200	200	240
용융점도 (Pa·s)	110 0	160 0	210 0	580	100 0	140 0	200 0	250	120 0	140 0	350 0	140 0	120 0	180 0

압출상태	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	X	◎	○	X	◎	X	X
연신온도 (℃)	81	80	80	70	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80
연신시간 (sec)	20	20	20	30	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
연신비율	3× 4	3× 4	3× 4	3× 4	3× 4	3× 4	3× 4	3× 4	3× 4	3× 4	3× 4	3× 4	3× 4	3× 4
필름두께 (um)	20	20	20	21	20	20	20	20	20	20	25	20	20	20
초기인장 강도(kgf/ mm <sup>2</sup> ) MD	10	15	18	10	12	17	20	2.5	15	9	26	7	6	14
초기인장 강도(kgf/ mm <sup>2</sup> ) TD	13	20	25	14	14	22	26	3.1	18	10	30	8	7	17
인장강도 합계 (kgf/mm <sup>2</sup> )	23	35	43	24	26	39	46	5.6	33	19	56	15	13	31
신율(%) MD	117	140	120	144	160	137	124	152	145	135	110	212	210	85
신율(%) TD	70	70	75	78	98	89	86	89	66	98	89	105	98	65
F5(kgf/mm <sup>2</sup> ) MD	5.3	8	10	5	4.8	9.4	9.8	1.5	8.7	7.9	11	5	6	11
F5(kgf/mm <sup>2</sup> ) TD	8.1	10	11	7.7	7.8	12	12	2.1	11	9.8	12.1	6.5	6.8	13
F100(kgf/ mm <sup>2</sup> ) MD	8.1	15	16	6.7	12	17	17	1.8	5.6	6.1	18.4	4.2	4.5	8.8
영률(kgf/ mm <sup>2</sup> ) MD	236	230	330	212	180	242	386	179	338	327	350	150	160	302

영률(kgf/ mm <sup>2</sup> ) TD	295	280	418	319	235	300	460	241	419	412	445	165	175	355
영률 합계 (kgf/mm <sup>2</sup> )	531	510	748	531	415	542	846	420	757	739	795	315	335	657
물결무늬	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	X	○	○	X	◎	X	X
Pin hole 발생	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	X	◎	○	◎	X	X	X
100℃ 무게 변화율(% )	0.2	0.2	0.2	0.3	0.4	0.3	0.2	6	5.1	5.5	0.2	7.2	3.8	4.7
Bleed-out	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	X	X	◎	○	○	○
Haze (%)	0.2	0.2	0.2	0.3	0.3	0.2	0.7	0.7	10	14	0.82	2.1	1.1	1.8
Transmittance (%)	94	94	94	94	93	94	94	87	89	81	93	84	84	85
내블로킹 성	◎	◎	◎	◎	○	○	◎	X	○	○	◎	X	X	X

상기 표 2를 참조하면, 실시예 1 내지 5는 폴리유산 수지 내의 유연화 성분(폴리우레탄 폴리올 반복단위)의 함량이 5 내지 20wt%로 되고, 중량평균 분자량 100,000 내지 400,000, 분자량 분포 1.80 내지 2.15, Tg 25 내지 55℃ 및 Tm 160 내지 178℃ 등의 물성을 갖는 본 발명의 폴리유산 수지를 사용하여 제조된 것이다. 또한, 실시예 6 역시도 본 발명의 범주에 속하는 폴리유산 수지(수지 E) 및 일반적인 폴리유산 수지(수지 M)를 이용하여 제조된 것이다

이러한 실시예 1 내지 6의 필름은 모두 길이 및 폭 방향에서 초기인장강도가 10 kgf/mm<sup>2</sup> 이상으로서 우수한 기계적 물성을 가질 뿐 아니라, 길이 및 폭 방향의 영률 합계가 750 kgf/mm<sup>2</sup> 이하로서 우수한 유연성을 나타냄이 확인되었다. 또, 이러한 영률 합계가 지나치게 낮지도 않고 적절한

범위를 유지하여, 스티프니스도 적절한 수준을 나타냄이 확인되었다. 그리고, 100℃ 열풍오븐에서 1시간 처리한 때의 무게 변화율이 3wt% 이하이고, 헤이즈가 5% 이하 및 광 투과율이 90% 이상이며, 내블로킹성 또한 우수하게 되는 등, 투명성, 헤이즈, 내블로킹성 및 내열성 등의 제반 물성이 우수함이 확인되었다.

이에 비해, 일반적인 폴리유산 수지 M으로 제조된 비교예 1의 필름은 길이 및 폭 방향 영률의 합계가 750 kgf/mm<sup>2</sup>을 초과함으로써 유연성이 충분치 못하여 포장용 필름으로서 사용되기 어려움이 확인되었다. 또한, 이러한 수지 M과 수지 L을 함께 사용하여 제조된 비교예 2의 필름의 경우에는, 두 수지 간의 용융점도 차이가 너무 커서 압출상태가 불량하였고, 최종 필름에 물결무늬가 발생하는 문제 또한 발생하였다. 더구나, 필름상에 Pin hole이 발생하여 필름외관이 불량하였고, 또, 수지 L의 T<sub>g</sub>가 지나치게 낮아 내블로킹성 등의 문제가 발생하였으며, 초기 인장강도 및 광 투과율도 불량하였다.

그리고, 비교예 3 및 4는 수지 내 유연화 성분인 폴리우레탄 폴리올 반복단위를 사용하지 않고, 가소제 성분으로 각각 수 평균 분자량 2,400의 폴리(1,3-프로판디올)과 수 평균 분자량 11,000의 1,4-부탄디올 및 숙신산과 아디핀산의 축합체로 만들어진 지방족 폴리에스테르 폴리올을 수지 M에 단순히 컴파운딩 혼합하여 필름화한 것이다. 이러한 비교예 3 및 4의 필름은 상기 가소제 성분의 수지 내 분산 정도가 완전치 않아서 필름의 헤이즈가 높았으며, 시간의 경과 후 필름 표면에서 가소제 성분이 블리드아웃되는 현상이 발견되었다.

또한, 비교예 5는 유리 전이 온도가 높고, 소프트세그먼트의 낮은 함량으로 인해 수학적 1의 관계를 충족하지 못하며, 높은 분자량을 갖는 수지 N을 이용해 제조된 것이다. 상기 수지 N은 용융 점도가 지나치게 높아서 필름으로서의 가공이 용이치 않을 뿐만 아니라, 최종 필름에 물결무늬가 발생하여 불량하였으며, 길이 및 폭 방향의 필름 영률의 합이 750 kgf/mm<sup>2</sup>을 초과함으로써 유연성이 충분치 못하여 포장용 필름으로서 사용되기 어려움이 확인되었다.

그리고, 비교예 6의 필름은 폴리에스테르 폴리올 반복단위가

도입되고 유리전이 온도가 낮아서 본 발명의 특성을 충족하지 못하는 공중합체로 제조된 것이다. 이러한 필름은 유연화 성분인 폴리우레탄이 작은 세그먼트 크기로 랜덤하게 도입됨에 따라 비교적 우수한 유연성을 나타내기는 하였으나, 폴리유산 반복단위 역시 비교적 작은 세그먼트 크기로 도입됨에 따라, 낮은 Tg 및 Tm 등에 의한 열악한 내열성을 나타내고, 블로킹 문제로 필름화가 어려움이 확인되었다. 또한, 유연화 성분의 형성을 위해 사용된 폴리에스테르 폴리올과 폴리유산의 낮은 상용성으로 인해 필름의 헤이즈 값이 높고 낮은 투명성을 나타냄이 확인되었으며, 수지 제조 중의 에스테르 및/또는 에스테르 아미드 교환 반응에 의해 분자량 분포가 넓어져 용융특성이 불균일하고 필름 압출상태 불량 및 기계적 물성 저하를 초래함이 확인되었다.

또한, 비교예 7 및 8의 필름은 폴리에테르 폴리올에 락티드를 부가 중합한 프리폴리머를 디이소시아네이트 또는 3관능 이상의 이소시아네이트 화합물로 우레탄 반응시켜 얻어진 수지를 포함하는 것으로, 이러한 수지 역시 유리 전이 온도가 낮아 본 발명의 특성을 충족하지 못한다. 이러한 필름은 불균일한 용융점도 및 열악한 기계적 물성을 나타냄이 확인되었다. 또, 수지 중의 하드세그먼트와 소프트세그먼트의 블록화 특성이 저하되고 낮은 Tm 및 Tg를 나타냄에 따라, 열악한 내열성을 나타내고, 블로킹문제로 필름화가 어려움이 확인되었다.

더구나, 비교예 6 내지 8의 필름은 수지 제조 중에 과량의 촉매 사용이 요구됨에 따라, 필름 제조 또는 사용 중에 폴리유산 수지의 분해가 유도되는 것으로 보이며, 이 때문에, Pin hole 생성 또는 고온에서의 무게 변화율을 높여 필름의 안정성이 열악한 것으로 확인되었다.

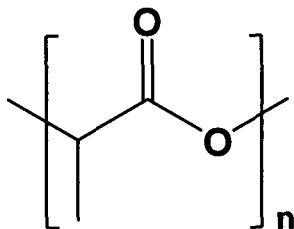
25

【특허청구범위】

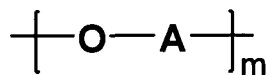
【청구항 1】

하기 화학식 1의 폴리유산 반복단위를 포함한 하드세그먼트; 및  
 하기 화학식 2의 폴리에테르계 폴리올 반복단위들이 우레탄 결합을  
 5 매개로 선형으로 연결되어 있는 폴리우레탄 폴리올 반복단위를 포함한  
 소프트세그먼트를 포함하고,  
 25 내지 55℃의 유리 전이 온도(Tg)를 갖는 폴리유산 수지:

[화학식 1]



10 [화학식 2]



상기 화학식 1 및 2에서, A는 탄소수 2 내지 5의 선형 또는 분지형 알킬렌기이고, m은 10 내지 100의 정수이고, n은 700 내지 5000의 정수이다.

15 【청구항 2】

제 1 항에 있어서, 하기 수학적 1의 관계를 충족하는 폴리유산 수지:

[수학적 1]

$$75,000 \leq [(W_L/144.125)/(W_P/M_{WP})]*144.125+M_{WP} \leq 220,000$$

상기 수학적 1에서,  $W_L$  및  $W_P$  는 전체 폴리유산 수지의 100  
 20 중량부에 대해, 하드세그먼트 및 소프트세그먼트의 중량부를 각각 나타내고,  
 $M_{WP}$  는 소프트세그먼트의 수 평균 분자량을 나타낸다.

【청구항 3】

제 1 항에 있어서, 160 내지 178℃의 용융 온도(Tm)를 갖는 폴리유산

수지.

**【청구항 4】**

제 1 항에 있어서, 상기 폴리에테르계 폴리올 반복단위들은 그  
5 말단의 히드록시기와 디이소시아네이트 화합물의 반응으로 형성된 우레탄  
결합을 매개로 선형으로 연결되어 폴리우레탄 폴리올 반복단위를 이루고  
있는 폴리유산 수지.

**【청구항 5】**

10 제 4 항에 있어서, 상기 하드세그먼트 및 소프트세그먼트가  
공중합된 블록 공중합체를 포함하는 폴리유산 수지.

**【청구항 6】**

제 5 항에 있어서, 상기 블록 공중합체는 폴리유산 반복단위의 말단  
15 카르복시기가 상기 폴리우레탄 폴리올 반복단위의 말단 히드록시기와  
에스테르 결합으로 연결되어 있는포함하는 폴리유산 수지.

**【청구항 7】**

제 6 항에 있어서, 상기 블록 공중합체; 및 상기 폴리우레탄 폴리올  
20 반복단위와 결합되지 않은 폴리유산 반복단위를 포함하는 폴리유산 수지.

**【청구항 8】**

제 1 항에 있어서, 50,000 내지 200,000의 수 평균 분자량 및 100000  
내지 400000의 중량 평균 분자량을 갖는 폴리유산 수지.

25

**【청구항 9】**

제 1 항에 있어서, 1.60 내지 2.20의 분자량 분포(Mw/Mn)를 갖는  
폴리유산 수지.

30 **【청구항 10】**

제 1 항에 있어서, 전체 폴리유산 수지의 중량에 대해, 상기 하드세그먼트의 80 내지 95 중량%와, 소프트세그먼트의 5 내지 20 중량%를 포함하는 폴리유산 수지.

5     **【청구항 11】**

제 1 항에 있어서, 상기 폴리에테르계 폴리올 반복단위는 400 내지 9000의 수 평균 분자량을 갖는 폴리유산 수지.

**【청구항 12】**

10     제 4 항에 있어서, 상기 폴리에테르계 폴리올 반복단위들의 말단 히드록시기 : 디이소시아네이트 화합물의 이소시아네이트기의 반응 몰비가 1 : 0.50 내지 1 : 0.99인 폴리유산 수지.

**【청구항 13】**

15     제 1 항에 있어서, 200 내지 250℃의 가공 온도 하에서, 500 ~ 3000 Pa·s의 용융 점도를 나타내는 폴리유산 수지.

**【청구항 14】**

20     1종 이상의 알킬렌 옥사이드를 포함하는 단량체를 개환 중합하여, 상기 화학식 2의 폴리에테르 폴리올 반복단위를 갖는 중합체를 형성하는 단계;

      우레탄 반응 촉매의 존재 하에, 상기 중합체를 디이소시아네이트 화합물과 우레탄 반응시켜, 화학식 2의 반복단위들이 우레탄 결합을 매개로 선형으로 연결된 폴리우레탄 폴리올 반복단위를 갖는 중합체를 형성하는  
25     단계; 및

      상기 폴리우레탄 폴리올 반복단위를 갖는 중합체의 존재 하에, 유산을 축중합하거나 락티드를 개환 중합하여, 상기 화학식 1의 폴리유산 반복단위를 형성하는 단계를 포함하는 제 1 항의 폴리유산 수지의 제조  
30     방법.

【청구항 15】

제 14 항에 있어서, 상기 우레탄 반응 단계 및 폴리유산 반복 단위 형성 단계는 동일 반응기 내에서 연속적으로 진행되는 폴리유산 수지의 제조 방법.

5

【청구항 16】

제 14 항에 있어서, 상기 폴리유산 반복단위가 형성되면서, 그 말단 카르복시기가 상기 폴리우레탄 폴리올 반복단위의 말단 히드록시기와 에스테르 결합되는 폴리유산 수지의 제조 방법.

10

【청구항 17】

제 14 항에 있어서, 상기 폴리에테르 폴리올 반복단위를 갖는 중합체는 폴리에틸렌글리콜(PEG); 폴리(1,2-프로필렌글리콜); 폴리(1,3-프로판디올); 폴리테트라메틸렌글리콜; 폴리부틸렌글리콜; 프로필렌옥사이드와 테트라하이드로퓨란의 공중합체 폴리올; 에틸렌옥사이드와 테트라하이드로퓨란의 공중합체 폴리올; 및 에틸렌옥사이드와 프로필렌옥사이드의 공중합체 폴리올로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 폴리유산 수지의 제조 방법.

15

【청구항 18】

제 14 항에 있어서, 상기 디소시아네이트 화합물은 1,6-헥사메틸렌디소시아네이트, 2,4-톨루엔디소시아네이트, 2,6-톨루엔디소시아네이트, 1,3-크실렌디소시아네이트, 1,4-크실렌디소시아네이트, 1,5-나프탈렌디소시아네이트, m-페닐렌디소시아네이트, p-페닐렌디소시아네이트, 3,3'-디메틸-4,4'-디페닐메탄디소시아네이트, 4,4'-비스페닐렌디소시아네이트, 헥사메틸렌디소시아네이트, 아이소포론디소시아네이트 및 수첨디페닐메탄디소시아네이트로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 폴리유산 수지의 제조 방법.

20

25

30

## 【청구항 19】

제 14 항에 있어서, 우레탄 반응 촉매는 주석계 촉매를 포함하는 폴리유산 수지의 제조 방법.

## 5 【청구항 20】

제 14 항에 있어서, 상기 락티드 개환 중합 반응은 옥틸산 주석, 티탄테트라이소프로폭사이드 또는 알루미늄트리이소프로폭사이드의 금속 촉매; 및 산화방지제의 존재 하에 진행되는 폴리유산 수지의 제조 방법.

## 10 【청구항 21】

제 1 항의 폴리유산 수지를 포함하는 포장용 필름.

## 【청구항 22】

제 21 항에 있어서, 5 내지 500 $\mu\text{m}$ 의 두께를 갖는 포장용 필름.

15

## 【청구항 23】

제 21 항에 있어서, 길이 및 폭 방향의 영률의 합계가 350 내지 750  $\text{kgf}/\text{mm}^2$  이고, 초기인장강도가 10  $\text{kgf}/\text{mm}^2$  이상이고, 100 $^{\circ}\text{C}$  열풍오븐에서 1시간 처리한 때의 무게 변화율이 0.01 내지 3.0wt% 이고, 헤이즈가 3% 이하이고,  
20 광 투과율이 85% 이상인 포장용 필름.