



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0041342
(43) 공개일자 2020년04월21일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C08L 67/00 (2006.01) C08G 63/08 (2006.01)
 C08K 3/013 (2018.01) C08K 5/00 (2006.01)
 C08K 5/053 (2006.01) C08K 5/06 (2006.01)
 C08K 5/098 (2006.01) C08L 67/04 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
 C08L 67/00 (2013.01)
 C08G 63/08 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2020-7006982
- (22) 출원일자(국제) 2018년06월26일
 심사청구일자 2020년03월10일
- (85) 번역문제출일자 2020년03월10일
- (86) 국제출원번호 PCT/CN2018/092804
- (87) 국제공개번호 WO 2019/080524
 국제공개일자 2019년05월02일
- (30) 우선권주장
 201711019796.5 2017년10월27일 중국(CN)

- (71) 출원인
 킹파 사이언스 앤 테크놀로지 컴퍼니 리미티드
 중국 광저우 광저우 하이-테크 인더스트리얼 디벨
 럽먼트 존 사이언스 시티 케펑 로드 33
- (72) 발명자
 루 창리
 중국 510663 광둥 광저우 하이-테크 인더스트리얼
 디벨럽먼트 존 사이언스 시티 케펑 로드 넘버33
 유안 지민
 중국 510663 광둥 광저우 하이-테크 인더스트리얼
 디벨럽먼트 존 사이언스 시티 케펑 로드 넘버33
 (뒷면에 계속)
- (74) 대리인
 김경희

전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 **폴리유산 복합재료 및 그 응용**

(57) 요약

본 발명은 중량 몫으로 계산하여, i) 50~85중량몫의 폴리유산, ii) 8~35중량몫의 무기 충전제, iii) 0~8중량몫의 가소제를 포함하고, 그중, 상기 폴리유산 복합재료의 단말 카르복실기 함량을 12~51 molKOH/t로 하는 폴리유산 복합재료를 개시하였다. 본 발명은 연구를 통해 뜻밖으로 폴리유산 복합재료의 단말 카르복실기 함량을 12~51 molKOH/t내로 컨트롤하고, 상기 폴리유산 복합재료를 60℃, 60% 온습도 조건하에서 30일간 측정할 질량 멜트 인덱스MFI_{t=30}와 최초 질량 멜트 인덱스MFI_{t=0}의 비율은 3.5 <math>\leq \eta = \text{MFI}_{t=30} / \text{MFI}_{t=0} < 5.1</math>임을 발견하였다. 이는 제품이 상기 측정 조건하에서 노화와 생분해가 느리다는 것을 설명하며, 두께가 2.5mm이하 조건하에서 상기 폴리유산 복합재료가 12주를 경과한 후 생분해율은 90%이상으로서, 적합한 노화성과 생분해 성능을 가짐을 설명한다.

(52) CPC특허분류

C08K 3/013 (2018.01)
C08K 5/0016 (2013.01)
C08K 5/053 (2013.01)
C08K 5/06 (2013.01)
C08K 5/098 (2013.01)
C08L 67/04 (2013.01)
C08L 2201/06 (2013.01)

(72) 발명자

카이 통민

중국 510663 광둥 광저우 하이-테크 인더스트리얼 디벨롭먼트 존 사이언스 시티 케펑 로드 넘버33

후양 시안보

중국 510663 광둥 광저우 하이-테크 인더스트리얼 디벨롭먼트 존 사이언스 시티 케펑 로드 넘버33

젠 시양빈

중국 510663 광둥 광저우 하이-테크 인더스트리얼 디벨롭먼트 존 사이언스 시티 케펑 로드 넘버33

지아오 지안

중국 510663 광둥 광저우 하이-테크 인더스트리얼 디벨롭먼트 존 사이언스 시티 케펑 로드 넘버33

시아옹 카이

중국 510663 광둥 광저우 하이-테크 인더스트리얼 디벨롭먼트 존 사이언스 시티 케펑 로드 넘버33

양 후이

중국 510663 광둥 광저우 하이-테크 인더스트리얼 디벨롭먼트 존 사이언스 시티 케펑 로드 넘버33

마이 카이진

중국 510663 광둥 광저우 하이-테크 인더스트리얼 디벨롭먼트 존 사이언스 시티 케펑 로드 넘버33

둥 수텡

중국 510663 광둥 광저우 하이-테크 인더스트리얼 디벨롭먼트 존 사이언스 시티 케펑 로드 넘버33

명세서

청구범위

청구항 1

중량 몫으로 계산하여,

- i) 50~85중량몫의 폴리유산,
- ii) 8~35중량몫의 무기 충전제,
- iii) 0~8중량몫의 가소제 를 포함하고,

그중, 상기 폴리유산 복합재료의 단말 카르복실기 함량을 12~51 molKOH/t로 하는 것을 특징으로 하는 폴리유산 복합재료.

청구항 2

상기 단말 카르복실기 함량의 측정방법: 질량비를 7:3으로 하는 o-클레졸과 트리클로로메탄 혼합액을 용매로 하고, 스위스 Metrohm-Titrino실리즈 자동 전위차 적정계로 단말 카르복실기 값을 측정하며, 측정방법은 FZ/T 50012-2006<폴리 에스테르중 단말 카르복실기 함유량 측정-적정분석법>을 적용하며, 단말 카르복실기 값은 소수 점뒤 한자리수를 사사오입하는 방법으로 정수를 취하는 것을 특징으로하는 청구항1에 기재된 폴리유산 복합재료.

청구항 3

상기 폴리유산 복합재료의 단말 산기의 함량을 18~41 molKOH/t로 하고, 더욱 바람직하게 28~36 molKOH/t로 하는 것을 특징으로하는 청구항1에 기재된 폴리유산 복합재료.

청구항 4

60℃의 온습도 조건하에서, 30일간 측정된 질량 멜트 인덱스MFI_{t=30}와 최초 질량 멜트 인덱스MFI_{t=0}의비율은 아래 계산식을 만족하고:

$$3.5 < \eta = \text{MFI}_{t=30} / \text{MFI}_{t=0} < 5.1 ;$$

$$\text{바람직하게} : 3.9 < \eta = \text{MFI}_{t=30} / \text{MFI}_{t=0} < 4.7 ;$$

$$\text{더욱 바람직하게} : 4.2 < \eta = \text{MFI}_{t=30} / \text{MFI}_{t=0} < 4.5 ;$$

상기 폴리유산 복합재료의 질량 멜트 인덱스 MFI는 ASTM D1238규격에 의해 측정하며, 측정조건을 190℃, 2.16kg으로 하고, 단위를 g/10min로 하는 특징으로하는 청구항1에 기재된 폴리유산 복합재료.

청구항 5

ISO 16929 (2013) 규격에 따라, 두께가 2,5mm 이하일 경우, 상기 폴리유산 복합재료가 12주를 경과한 후 생분해율이 90%이상에 달하는 것을 특징으로하는 청구항1에 기재된 폴리유산 복합재료.

청구항 6

상기 무기 충전제는 활석분, 벤토나이트, 고령토, 백악, 탄산칼슘, 석고, 염화칼슘, 산화철, 백운석, 이산화규소, 규회석, 티타니아, 규산염, 운모중의 하나 또는 여러가지 혼합물인 것을 특징으로하는 청구항1에 기재된 폴리유산 복합재료.

청구항 7

상기 실온 조건하에서 액체상태인 가소제는 글리세린, 폴리글리세린, 에틸렌글리콜, 폴리에틸렌글리콜-400, 폴리에틸렌글리콜-600, 폴리에틸렌글리콜-800, 에폭시 콩기름, 구연산 에스테르, 아세틸 구연산 에스테르, 트리아세틴, 디옥틸 아디페이트중의 하나 또는 여러가지 혼합물인 것을 특징으로하는 청구항1에 기재된 폴리유산 복합

재료.

청구항 8

상기 폴리유산 복합재료에는 또 0내지 10 중량분의 인성 강화제가 포함되고, 상기 인성 강화제는 바람직하게 지방족 폴리에스테르 또는 지방족-방향족 공중합 폴리에스테르인 것을 특징으로하는 청구항1에 기재된 폴리유산 복합재료.

청구항 9

상기 폴리유산 복합재료는 중량몹으로 계산하여, 또 0내지 4중량몹의 이형제, 표면활성제, 왁스, 정전기 방지제, 염료 또는 기타 플라스틱 등 기타 첨가제도 포함되는 것을 특징으로하는 청구항1에 기재된 폴리유산 복합재료.

청구항 10

식기, 완구, 문구 등 사출형, 흡입형, 압출형 플라스틱 제품에 사용되는 것을 특징으로 하는 청구항1-9중의 어느 한항에 기재된 폴리유산 복합재료.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 고분자 재료 변성 기술분야에 관한 것으로서, 구체적으로는 폴리유산 복합재료 및 그 응용에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 폴리유산 수지는 유산을 모노머로 하는 화학 합성 또는 생물 합성에 의해 얻어지는 고분자 재료로서, 옥수수, 감자 등을 주요 원료로 하는 바, 가격이 저렴할 뿐만 아니라 그 원료가 자연 농작물이기 때문에 탄소 배출량이 아주 적다. 안전성으로 부터 볼때, 폴리유산은 독성과 자극성이 없고, 뛰어난 투명성과 생분해성을 가지며, 자연계의 여러가지 미생물 또는 동식물 체내의 효소에 의해 분해 또는 대사되어, 최종적으로 이산화 탄소와 물을 형성하여, 어느 정도 백색오염을 덜어 주며, 이상적인 친환경 고분자재료이다.

[0003] 폴리유산으로 제작된 제품은 생분해성 뿐만 아니라, 생체 적합성, 광택도, 투명성을 가지며, 일정한 내균성과 내자외선성을 가지기 때문에, 의료, 방사, 식기, 완구 등 분야에 널리 사용되고 있다.

[0004] 현재, 폴리유산 제품은 일회용 제품 또는 사용기간에 특별히 엄격한 요구가 없는 쾌속 소비품에 흔히 사용되며, 미생물, 광선, 방사선, 공기 및 접촉하는 물질 환경의 작용에 의하여, 폴리유산 제품은 가공, 저장, 운수 등 기간에 노화 및 생분해 되기 쉽기 때문에, 최종제품의 사용에 지장을 주고 있다.

[0005] 상기 문제점으로 부터 출발하여, 본 발명은 폴리유산 복합재료의 단말 산기 함량을 일정한 범위내로 컨트롤 함을 통하여, 복합재료에 적합한 노화 성능과 뛰어난 생분해성을 부여할 수 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명은 적합한 노화성능과 뛰어난 생분해성을 가지는 폴리유산 복합재료를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0007] 중량 몹으로 계산하여,

[0008] i) 50~85중량몹의 폴리유산,

[0009] ii) 8~35중량몹의 무기 충전제,

[0010] iii) 0~8중량몹의 가소제 를 포함하고,

[0011] 그중, 상기 폴리유산 복합재료의 단말 카르복실기 함량을 12~51 molKOH/t로 하는 폴리유산 복합재료.

- [0012] 그중, 상기 단말 카르복실기 함량의 측정방법: 질량비를 7:3으로 하는 o-클레졸과 트리클로로메탄 혼합액을 용매로 하고, 스위스 Metrohm-Titrino실리즈 자동 전위차 적정계로 단말 카르복실기 값을 측정하며, 측정방법은 FZ/T 50012-2006<폴리 에스테르중 단말 카르복실기 함유량 측정-적정분석법>을 적용하며, 단말 카르복실기 값은 소수점뒤 한자리수를 사사오입하는 방법으로 정수를 취한다.
- [0013] 폴리유산 복합재료의 단말 카르복실기 함량에 영향을 주는 요소는 아주 많으며, 예를 들어, 폴리유산의 미시적 구조가 다르다 던가, 또는 본 분야의 기술자라면 다 알다시피 폴리유산은 유산을 직접 축합하거나, 락티드의 개환중합을 통해 얻어지며, 합성 과정에서, 단말 차단제로 폴리유산에 대한 단말 차단처리를 하지 않은 상태에서 얻어지는 폴리유산은 일정한 량의 단말 카르복실기를 함유하는 중합체이다. 그리고 폴리유산의 합성 과정중, 촉매의 첨가량을 컨트롤하고, 진공도 및 반응시간을 조절함을 통해, 합성되는 폴리유산의 단말 카르복실기의 함량에 영향을 줄 수 있기 때문에, 폴리유산의 미시적 구조가 각기 달라진다. 폴리유산 복합재료의 변성과정중에는 고온 용융을 거쳐야 하며, 고온용융자체는 중합체 단말기를 더욱 반응시키고 생분해시키는 밸런스이다. 게다가 각종 첨가제를 첨가하는 것도, 최종적으로 제작되는 폴리유산 복합재료의 단말 카르복실기 함량에 대해 일정한 영향을 주기 때문에, 제품은 거시적으로 각기 부동한 노화 성능과 생분해성능을 나타내게 된다.
- [0014] 본 발명의 연구에 따르면, 폴리유산 복합재료의 단말 카르복실기를 12~51molKOH/t범위내로 컨트롤 할 때, 복합재료에 적합한 노화성능과 뛰어난 생분해성을 부여한다는 것이 밝혀졌다. 폴리유산 복합재료의 단말 카르복실기의 함량이 높으면 높을 수록 폐기처리후 쉽게 생분해되어, 환경오염을 덜어 주게 되나, 폴리유산 복합재료중의 단말 카르복실기의 함량이 너무 높으면 폴리 유산제품이 가공, 저장, 운송기간에 노화 및 생분해가 발생되어, 최종제품의 사용에 영향을 주게 된다. 만약 폴리유산 복합재료의 단말 카르복실기의 함량이 너무 낮으면, 합성과정중 더욱 많은 촉매와 더욱 높은 진공도 및 더욱 긴 반응시간이 소요된다는 것을 의미하며, 동시에 더욱 정밀한 설비와 더욱 많은 설비 투자가 수요되고 더욱 많은 에너지 소모가 생긴다는 것을 의미한다. 때문에 바람직하게 상기 폴리유산 복합재료의 단말 산기의 함량을 18~41 molKOH/t로 하고, 더욱 바람직하게 28~36 molKOH/t로 한다.
- [0015] 상기 폴리유산 복합재료는 60℃, 60%의 온습도 조건하에서, 30일간 측정된 질량 멜트 인덱스MFI_{t=30}와 최초 멜트 질량 멜트 인덱스MFI_{t=0}의 비율은 아래 계산식을 만족한다.
- [0016] $3.5 < \eta = \text{MFI}_{t=30} / \text{MFI}_{t=0} < 5.1$;
- [0017] 바람직하게 : $3.9 < \eta = \text{MFI}_{t=30} / \text{MFI}_{t=0} < 4.7$;
- [0018] 더욱 바람직하게 : $4.2 < \eta = \text{MFI}_{t=30} / \text{MFI}_{t=0} < 4.5$;
- [0019] 상기 폴리유산 복합재료의 질량 멜트 인덱스 MFI는 ASTM D1238규격에 의해 측정하며, 측정조건을 190℃, 2.16kg으로 하고, 단위를 g/10min로 한다.
- [0020] 상기 폴리유산 복합재료는 ISO 16929 (2013) 규격에 따라, 두께가 2.5mm 이하일 경우, 상기 폴리유산 복합재료가 12주를 경과한 후 생분해율이 90%이상에 달한다.
- [0021] 상기 무기 충전제는 활석분, 벤토나이트, 고령토, 백악, 탄산칼슘, 석고, 염화칼슘, 산화철, 백운석, 이산화규소, 규회석, 티타니아, 규산염, 운모중의 하나 또는 여러가지 혼합물이다. 무기 충전제의 첨가는 재료의 기계적 성능을 개선시켜 줄 뿐만 아니라, 핵 형성제로 사용할 수 있어, 폴리에테르 조성물의 결정화 속도를 높혀 주며, 폴리유산 복합재료의 가공조건을 개선시켜 준다.
- [0022] 상기 실은 조건하에서 액체상태인 가소제는 글리세린, 폴리글리세린, 에틸렌글리콜, 폴리에틸렌글리콜-400, 폴리에틸렌글리콜-600, 폴리에틸렌글리콜-800, 에폭시 용기름, 구연산 에스테르, 아세틸 구연산 에스테르, 트리아세틴, 디옥틸 아디페이트중의 하나 또는 여러가지 혼합물이다.
- [0023] 실은 조건하에서 액체상태인 가소제는 주로 저분자량 화합물로서, 저분자량 가소제를 폴리유산중에 첨가함으로써, 폴리유산 체인세그먼트의 운동을 촉진함으로써, 일정한 정도에서 폴리유산 복합재료의 인성을 높혀 준다. 이와 동시에, 저분자량 가소제는 폴리유산의 결정화를 효과적으로 촉진하며, 일정한 정도에서, 폴리유산의 내열 온도를 높혀 준다.
- [0024] 상기 폴리유산 복합재료에는 또 0내지 10 중량분의 인성 강화제가 포함되고, 상기 인성 강화제는 바람직하게 지방족 폴리에스테르 또는 지방족-방향족 공중합 폴리에스테르 이다.

- [0025] 실제 성능의 수요에 따라, 본 발명의 상기 폴리유산 복합재료는 중량몹으로 계산하여, 또 0내지 4중량몹의 이형제, 표면활성제, 왁스, 정전기 방지제, 염료 또는 기타 플라스틱 등 기타 첨가제도 포함된다.
- [0026] 상기 이형제는 살리콘 마스터배치, 몬탄왁스, 에루카아미드, 또는 올레오아미드 이다.
- [0027] 상기 표면활성제는 폴리소르베이트, 팔미트산에스테르 또는 라우린산 에스테르중의 하나 또는 여러가지 혼합물 이다.
- [0028] 상기 왁스는 에루카아미드, 스테아로아미드, 베헨산 아미드, 밀랍, 밀랍에스테르중의 하나 또는 여러가지 혼합물 이다.
- [0029] 상기 정전기 방지제는 영구성 정전기제로서, 구체적으로는 PELESTAT-230, PELESTAT-6500, SUNNICO ASA-2500중의 하나 또는 여러가지 혼합물 이다.
- [0030] 상기 염료는 카본블랙, 흑중초, 이산화티탄, 황화아연, 프탈로시아닌 청 또는 형광 오렌지중의 하나 또는 여러가지 혼합물 이다.
- [0031] 상기 플라스틱 첨가제는 핵 형성제, 방부제, 윤활제(스테아르산칼슘), 메인 향산화제, 서브 향산화제 등이다.
- [0032] 본 발명에 의해 제공되는 폴리유산 복합재료는 식기, 완구, 문구 등 사출형, 흡입형, 사출형 플라스틱 제품에 사용된다.

발명의 효과

- [0033] 본 발명은 연구를 통해 뜻밖으로 폴리유산 복합재료의 단말 카르복실기 함량을 12~51 molKOH/t내로 컨트롤하고, 상기 폴리유산 복합재료를 60℃, 60% 온습도 조건하에서 30일간 측정된 질량 멜트 인덱스MFI_{t=30}와 최초 질량 멜트 인덱스MFI_{t=0}의 비율은 $3.5 < \eta = \text{MFI}_{t=30} / \text{MFI}_{t=0} < 5.1$ 임을 발견하였다. 이는 제품이 상기 측정 조건하에서 노화와 생분해가 느리다는 것을 설명하며, 두께가 2.5mm이하 조건하에서 상기 폴리유산 복합재료가 12주를 경과한 후의 생분해율은 90%이상으로서, 적합한 노화성과 생분해 성능을 가짐을 설명한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0034] 아래에서는 구체적인 예를 들어 본 발명에 대해 설명하는데, 아래 실시예들은 본 발명의 바람직한 실시예들일 뿐이지 본 발명의 실시형태는 아래 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0035] 본 발명에 사용되는 원료들은 모두 시판으로부터 유래한다.
- [0036] **성능 테스트 방법:**
- [0037] 생분해율: ISO 16929 (2013) 에 근거하여, 두께가 2.5 mm이하인 폴리유산 복합재료가 12주를 경과한 후의 생분해율을 측정한다.
- [0038] η : 60℃, 60% 온습도 조건하에서 30일간 측정된 질량 멜트 인덱스MFI_{t=30}와 최초 질량 멜트 인덱스MFI_{t=0}의 비율이다. 즉 $\eta = \text{MFI}_{t=30} / \text{MFI}_{t=0}$ 로서, η 값이 낮으면 낮을 수록 제품의 노화와 생분해가 느리며, 항노화 성능이 좋다는 것을 설명한다.
- [0039] 질량 멜트 인덱스 MFI: ASTM D1238규격에 따라 측정하고, 측정조건은 190℃, 2.16kg, 단위는 g/10min이다.
- [0040] 단말 카르복실기 함량의 측정방법: 질량비를 7:3으로 하는 o-클레졸과 트리클로로메탄 혼합액을 용매로 하고, 스위스 Metrohm-Titrino실리즈 자동 전위차 적정계로 단말 카르복실기 값을 측정하며, 측정방법은 FZ/T 50012-2006 <폴리 에스테르중 단말 카르복실기 함유량 측정-적정분석법>을 적용하며, 단말 카르복실기 값은 소수점뒤 한자리수를 사사오입하는 방법으로 정수를 취한다.
- [0041] **폴리유산의 합성:**
- [0042] **실시예A1**
- [0043] 20mol의 시판 L-락티드를 원료로, 툴루엔을 유기용매로 하고, 0.035mol의 유기금속틴(stannous octoate)을 촉매로 하여, 20L의 스테인리스 반응가마에 넣고 압력을 0.080Pa진공도까지 낮추어, 천천히 145℃까지 가열한 후, 1h교반하여 락티드를 완전히 용해시킨다. 그 다음 가열에 의해 생기는 툴루엔 증기를 추출하여 진공도를

0.080MPa로 유지하면서 145℃항온하에서 18h반응 시킨 후, 반응을 정지시킨다. 반응가마의 압력이 상압으로 회복 된 후, 초산에틸을 넣어 반응가마중의 고체를 용해시켜, 용기중에 부어 넣어 바람에 말리고, 용매 초산에틸 이 완전히 휘발된 후, 진공 건조장치에 넣어 예비용으로 한다.

[0044] 단말 산기 값: 14mgKOH/g.

[0045] 단위산출량 전기소모: 85 kw · h/Kg.

[0046] **실시예A2**

[0047] 20mol의 시판 L-락티드를 원료로, 톨루엔을 유기용매로 하고, 0.035mol의 유기금속틴(stannous octoate)을 촉매로 하여, 20L의 스테인리스 반응가마에 넣고 압력을 0.080Pa진공도까지 낮추어, 천천히 145℃까지 가열한 후, 1h교반하여 락티드를 완전히 용해시킨다. 그 다음 가열에 의해 생기는 톨루엔 증기를 추출하여 진공도를 0.080MPa로 유지하면서 145℃항온하에서 13h반응 시킨 후, 반응을 정지시킨다. 반응가마의 압력이 상압으로 회복 된 후, 초산에틸을 넣어 반응가마중의 고체를 용해시켜, 용기중에 부어 넣어 바람에 말리고, 용매 초산에틸 이 완전히 휘발된 후, 진공 건조장치에 넣어 예비용으로 한다.

[0048] 단말 산기 값: 19mgKOH/g.

[0049] 단위산출량 전기소모: 63 kw · h/Kg.

[0050] **실시예A3**

[0051] 20mol의 시판 L-락티드를 원료로, 톨루엔을 유기용매로 하고, 0.027mol의 유기금속틴(stannous octoate)을 촉매로 하여, 20L의 스테인리스 반응가마에 넣고 압력을 0.101Pa진공도까지 낮추어, 천천히 135℃까지 가열한 후, 1h교반하여 락티드를 완전히 용해시킨다. 그 다음 가열에 의해 생기는 톨루엔 증기를 추출하여 진공도를 0.101MPa로 유지하면서 135℃항온하에서 12h반응 시킨 후, 반응을 정지시킨다. 반응가마의 압력이 상압으로 회복 된 후, 초산에틸을 넣어 반응가마중의 고체를 용해시켜, 용기중에 부어 넣어 바람에 말리고, 용매 초산에틸 이 완전히 휘발된 후, 진공 건조장치에 넣어 예비용으로 한다.

[0052] 단말 산기 값: 25mgKOH/g.

[0053] 단위산출량 전기소모: 60 kw · h/Kg.

[0054] **실시예A4**

[0055] 20mol의 시판 L-락티드를 원료로, 톨루엔을 유기용매로 하고, 0.027mol의 유기금속틴(stannous octoate)을 촉매로 하여, 20L의 스테인리스 반응가마에 넣고 압력을 0.101Pa진공도까지 낮추어, 천천히 135℃까지 가열한 후, 1h교반하여 락티드를 완전히 용해시킨다. 그 다음 가열에 의해 생기는 톨루엔 증기를 추출하여 진공도를 0.101MPa로 유지하면서 135℃항온하에서 9h반응 시킨 후, 반응을 정지시킨다. 반응가마의 압력이 상압으로 회복 된 후, 초산에틸을 넣어 반응가마중의 고체를 용해시켜, 용기중에 부어 넣어 바람에 말리고, 용매 초산에틸 이 완전히 휘발된 후, 진공 건조장치에 넣어 예비용으로 한다.

[0056] 단말 산기 값: 31mgKOH/g.

[0057] 단위산출량 전기소모: 52 kw · h/Kg.

[0058] **실시예A5**

[0059] 20mol의 시판 L-락티드를 원료로, 톨루엔을 유기용매로 하고, 0.022mol의 유기금속틴(stannous octoate)을 촉매로 하여, 20L의 스테인리스 반응가마에 넣고 압력을 0.150Pa진공도까지 낮추어, 천천히 130℃까지 가열한 후, 1h교반하여 락티드를 완전히 용해시킨다. 그 다음 가열에 의해 생기는 톨루엔 증기를 추출하여 진공도를 0.150MPa로 유지하면서 130℃항온하에서 9h반응 시킨 후, 반응을 정지시킨다. 반응가마의 압력이 상압으로 회복 된 후, 초산에틸을 넣어 반응가마중의 고체를 용해시켜, 용기중에 부어 넣어 바람에 말리고, 용매 초산에틸 이 완전히 휘발된 후, 진공 건조장치에 넣어 예비용으로 한다.

[0060] 단말 산기 값: 36mgKOH/g.

[0061] 단위산출량 전기소모: 50 kw · h/Kg.

[0062] **비교예1:**

[0063] 20mol의 시판 L-락티드를 원료로, 톨루엔을 유기용매로 하고, 0.022mol의 유기금속틴(stannous octoate)을 촉매로 하여, 20L의 스테인리스 반응가마에 넣고 압력을 0.150Pa진공도까지 낮추어, 천천히 130℃까지 가열한 후, 1h교반하여 락티드를 완전히 용해시킨다. 그 다음 가열에 의해 생기는 톨루엔 증기를 추출하여 진공도를 0.150MPa로 유지하면서 130℃항온하에서 6h반응 시킨 후, 반응을 정지시킨다. 반응가마의 압력이 상압으로 회복된 후, 초산에틸을 넣어 반응가마중의 고체를 용해시켜, 용기중에 부어 넣어 바람에 말리고, 용매 초산에틸이 완전히 휘발된 후, 진공 건조장치에 넣어 예비용으로 한다.

[0064] 단말 산기 값: 48mgKOH/g.

[0065] 단위산출량 전기소모: 36 kw · h/Kg.

[0066] **비교예B2:**

[0067] 20mol의 시판 L-락티드를 원료로, 톨루엔을 유기용매로 하고, 0.035mol의 유기금속틴(stannous octoate)을 촉매로 하여, 20L의 스테인리스 반응가마에 넣고 압력을 0.065Pa진공도까지 낮추어, 천천히 145℃까지 가열한 후, 1h교반하여 락티드를 완전히 용해시킨다. 그 다음 가열에 의해 생기는 톨루엔 증기를 추출하여 진공도를 0.065MPa로 유지하면서 145℃항온하에서 21h반응 시킨 후, 반응을 정지시킨다. 반응가마의 압력이 상압으로 회복된 후, 초산에틸을 넣어 반응가마중의 고체를 용해시켜, 용기중에 부어 넣어 바람에 말리고, 용매 초산에틸이 완전히 휘발된 후, 진공 건조장치에 넣어 예비용으로 한다.

[0068] 단말 산기 값: 9mgKOH/g.

[0069] 단위산출량 전기소모: 92 kw · h/Kg.

[0070] 표1의 레시피대로 폴리유산, 무기충전제, 가소제 및 스테아르산칼슘을 균일하게 혼합한 후, 트윈 스크류 압출기 로 150℃-220℃에서 압출, 조립하여, 폴리유산 복합재료를 얻는 바, 성능 실험성적은 표1과 같다.

표 1

실시에 1-10 및 비교예 1-2의 성능실험 성적 (중량몹)

	비교예 1	비교예 2	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6	실시예 7	실시예 8	실시예 9	실시예 10
A1						65						
A2				65								
A3			65					70	69	66	85	
A4					65							
A5							65					55
B1		65										
B2	65											
활석분	28	28	28	28	28	28	28	28	28	20	9	35
PEG 400	5	5	5	5	5	5	5		1	2	4	8
스테아르산칼슘	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
폴리유산 복합재료 단말 산기 함량 mol/kg	10	55	30	25	40	17	48	37	30	33	43	45
η	3.1	5.8	4.2	3.9	4.6	3.5	5.0	4.6	4.4	4.5	4.8	5.1
생분해율 %	87.8	97.5	92.3	91.8	94.2	90.2	96.8	94.0	94.1	94.5	95.3	97.8

[0071]

[0072]

표1의 결과로부터 볼때, 본 발명의 실시예는 폴리유산 복합재료의 단말 카르복실기 함량을 12~51 molKOH/t 범위내로 건트롤 하는 것을 통하여, 복합재료의 질량 멜트 인덱스가 측정조건하에서 합리적인 범위에 처하게 하며, 두께가 2.5mm이하 조건하에서 상기 폴리유산 복합재료가 12주를 경과한 후의 생분해율은 90%를 초과하여, 적합한 노화 성능과 뛰어난 생분해성을 가진다. 이에 비해, 비교예1중의 폴리유산 복합재료의 단말 카르복실기의 함량은 12molKOH/t미만이고, 복합재료의 생분해율은 90%미만 이었다. 비교예2중의 폴리유산 복합재료의 단말 카르복실기의 함량은 51mol/kg을 초과하고, 복합재료의 생분해율은 높았지만 그 질량 멜트 인덱스는 측정주기내에서 상승이 빨라, 내노화성이 떨어졌다.