



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년09월09일
(11) 등록번호 10-1306142
(24) 등록일자 2013년09월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 67/04 (2006.01) *C08L 1/02* (2006.01)
C08K 5/10 (2006.01) *C08L 101/16* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2011-7004055
 (22) 출원일자(국제) 2009년07월21일
 심사청구일자 2011년02월22일
 (85) 번역문제출일자 2011년02월22일
 (65) 공개번호 10-2011-0041540
 (43) 공개일자 2011년04월21일
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2009/063318
 (87) 국제공개번호 WO 2010/010961
 국제공개일자 2010년01월28일
 (30) 우선권주장
 JP-P-2008-188703 2008년07월22일 일본(JP)
 JP-P-2009-103026 2009년04월21일 일본(JP)
 (56) 선행기술조사문헌
 W02005003450 A1
 JP2006036954 A
 EP0654492 A
 US20080118765 A1
 전체 청구항 수 : 총 14 항

(73) 특허권자
가오 가부시킴가이샤
 일본국 도쿄도 주오쿠 니혼바시 가야마초 1초메 14반 10고
 (72) 발명자
요시노 타이키
 일본국 와카야마켄 와카야마시 미나토 1334 가오 가부시킴가이샤 켄큐쇼 내
타케나카 아키라
 일본국 와카야마켄 와카야마시 미나토 1334 가오 가부시킴가이샤 켄큐쇼 내
후카야 케이코
 일본국 와카야마켄 와카야마시 미나토 1334 가오 가부시킴가이샤 켄큐쇼 내
 (74) 대리인
윤동열

심사관 : 원용준

(54) 발명의 명칭 **생분해성 수지 조성물**

(57) 요약

생분해성 수지 및 결정도가 50% 미만인 셀룰로오스를 함유하는 생분해성 수지 조성물; 및 상기 정의된 생분해성 수지 조성물이 성형된 생분해성 수지 성형품에 관한 것이다. 상기 생분해성 수지 조성물은 매일의 신변잡화품, 가정용 전기 기기 부품 및 자동차 부품과 같은 다양한 산업적 응용으로 적합하게 사용될 수 있다.

특허청구의 범위

청구항 1

생분해성 수지, 가소제 및 결정도가 50% 미만인 셀룰로오스를 포함하고, 여기에서 상기 생분해성 수지는 폴리락트산 수지를 포함하며, 상기 가소제는 분자 내에 2개 이상의 에스테르기를 가지고, 에스테르를 구성하는 하나 이상의 알코올 성분은 하이드록실기 1개당 탄소수가 2~3인 알킬렌 옥사이드를 평균 0.5몰 내지 5몰의 양으로 갖는 에스테르 화합물이며, 상기 셀룰로오스는 생분해성 수지의 100중량부를 기준으로 5 내지 300중량부의 양으로 함유되고, 상기 가소제는 생분해성 수지의 100중량부를 기준으로 5 내지 50중량부의 양으로 함유되는, 생분해성 수지 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 결정도가 50% 미만인 셀룰로오스는 수분을 20중량% 이하의 양으로 함유하는 셀룰로오스 함유 원재료를 분쇄 처리함으로써 획득되는 생분해성 수지 조성물.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 수분을 20중량% 이하의 양으로 함유하는 셀룰로오스 함유 원재료는 원재료에서 수분을 제거함으로써 획득된 잔여 성분의 20중량% 이상의 양으로 셀룰로오스를 함유하는 생분해성 수지 조성물.

청구항 4

제2항에 있어서, 상기 수분을 20중량% 이하의 양으로 함유하는 셀룰로오스 함유 원재료는 펄프인 생분해성 수지 조성물.

청구항 5

제2항에 있어서, 상기 수분을 20중량% 이하의 양으로 함유하는 셀룰로오스 함유 원재료는 수분 함량이 4.5중량% 이하인 생분해성 수지 조성물.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 결정도가 50% 미만인 셀룰로오스는 결정도가 50% 미만으로 조정된 셀룰로오스를 삼차 분쇄기로 분쇄 처리하여 획득하고, 분쇄 보조제는 결정도가 조정된 셀룰로오스의 100중량부에 대하여 0.1 내지 100중량부의 양으로 첨가되는 생분해성 수지 조성물.

청구항 7

제6항에 있어서, 분쇄 보조제는 알코올, 지방족 아마이드, 방향족 카르복시산 아마이드, 로진 아마이드, 지방산의 금속염, 방향족 술폰산의 디알킬 에스테르의 금속염, 페닐포스폰산의 금속염, 인산 에스테르의 금속염, 로진산의 금속염, 지방산 에스테르, 카르보하이드라지드, N-치환 우레아, 멜라민 화합물의 염, 우라실 및 폴리에테르로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 생분해성 수지 조성물.

청구항 8

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 결정도가 50% 미만인 셀룰로오스는 이차 분쇄기로 셀룰로오스 함유 원재료를 처리함으로써 획득하고, 상기 셀룰로오스 함유 원재료는 결정도가 50% 이상인 셀룰로오스를 포함하고, 부피 밀도가 100 내지 500kg/m³이며, 평균 입자 크기가 0.01 내지 1.0mm이고, 원재료에서 수분을 제거함으로써 얻은 잔여 성분의 20중량% 이상의 양으로 셀룰로오스를 함유하는 생분해성 수지 조성물.

청구항 9

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 결정도가 50% 미만인 셀룰로오스는 셀룰로오스 함유 원재료를 이차 분쇄기로 처리하여 획득하고, 상기 셀룰로오스 함유 원재료는 결정도가 50% 이상이고, 평균 입자 크기가 1.0mm를 초과하고 50mm 이하이며 수분 함량이 4.5중량% 이하인 셀룰로오스를 포함하며, 원재료에서 수분을 제거함으로써 획득된 잔류 성분의 20중량% 이상의 양으로 셀룰로오스를 함유하는 생분해성 수지 조성물.

청구항 10

제8항에 있어서, 상기 결정도가 50% 미만인 셀룰로오스는 이차 분쇄기로 처리하여 획득한 셀룰로오스를 추가적으로 삼차 분쇄기로 분쇄 처리하여 획득하고, 분쇄 보조제는 이차 분쇄기로 처리하여 획득한 셀룰로오스의 100중량부에 대하여 0.1 내지 100중량부의 양으로 첨가되는 생분해성 수지 조성물.

청구항 11

제10항에 있어서, 상기 분쇄 보조제는 알코올, 지방족 아미드, 방향족 카르복시산 아미드, 로진 아미드, 지방산의 금속염, 방향족 술폰산의 디알킬 에스테르의 금속염, 페닐포스포산의 금속염, 인산 에스테르의 금속염, 로진산의 금속염, 지방산 에스테르, 카르보하이드라지드, N-치환 우레아, 멜라민 화합물의 염, 우라실 및 폴리에테르로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 생분해성 수지 조성물.

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항의 생분해성 수지 조성물을 성형한 생분해성 수지 성형품.

청구항 16

(I) 수분을 4.5중량% 이하의 양으로 함유하는 셀룰로오스 함유 원재료를 분쇄 처리하여 결정도가 50% 미만인 셀룰로오스를 제조하는 단계; 및

(II) 상기 단계 (I)에서 획득한 결정도가 50% 미만인 셀룰로오스, 가소제 및 폴리락트산 수지를 함유하는 생분해성 수지를 용융혼련하는 단계(여기에서, 상기 가소제는 분자 내에 2개 이상의 에스테르기를 가지고, 에스테르를 구성하는 하나 이상의 알코올 성분은 하이드록실기 1개당 탄소수가 2~3인 알킬렌 옥사이드를 평균 0.5몰 내지 5몰의 양으로 갖는 에스테르 화합물이며, 상기 셀룰로오스는 생분해성 수지의 100중량부를 기준으로 5 내지 300중량부의 양으로 함유되고, 상기 가소제는 생분해성 수지의 100중량부를 기준으로 5 내지 50중량부의 양으로 함유됨);

를 포함하는 제1항의 생분해성 수지 조성물을 제조하는 방법.

청구항 17

제16항에 있어서, 상기 단계 (I)은 분쇄 보조제를 수분을 4.5중량% 이하의 양으로 함유하는 셀룰로오스 함유 원재료를 분쇄 처리하고 원재료 혼합물을 분쇄 처리함으로써 획득한 셀룰로오스의 100중량부를 기준으로 0.1 내지 100중량부의 양으로 첨가하는 단계를 더 포함하는 생분해성 수지 조성물을 제조하는 방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 생분해성 수지 조성물에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 발명은 매일의 신변잡화품, 가정용 전기기기 부품, 자동차 부품 등으로 적합하게 사용될 수 있는 생분해성 수지 조성물, 및 상기 조성물로 성형하여 획득한 생분해성 수지 성형품에 관한 것이다.

배경기술

- [0002] 생분해성 수지 중에서, 원재료로 사용되는 L-락트산은 옥수수, 감자 등으로부터 추출된 당을 사용하여 발효 방법으로 생산되기 때문에 폴리락트산 수지는 비싸지 않다. 또한, 폴리락트산 수지는 원재료가 식물 유래이므로 총 산화탄소 배출의 양이 매우 낮고, 수지의 특성이 강한 강성(rigidity) 및 높은 투명도를 포함한다. 그러므로 폴리락트산 수지의 이용은 현재 유망한 것으로 예상된다.
- [0003] 그러나, 상기 언급된 특성에 더하여, 폴리락트산 수지는 또한 깨지기 쉽고 경질이며, 가요성이 결핍된 특성을 가지므로, 폴리락트산 수지의 적용은 제한되어, 매일의 신변잡화품, 가정용 전기 기기 부품, 자동차 부품 등의 분야에서 어떠한 실용적인 업적이 거의 없었다. 추가적으로, 상기 수지가 사출성형품 등으로 성형될 때, 가요성과 같은 기계적 강도와 같은 일부 단점이 있고 또는 내충격성이 불충분하며, 굽힐 때 백화(whitening) 또는 흰지 특성의 악화가 일어나므로, 상기 수지는 현재 사용되지 않는다.
- [0004] 추가적으로, 스트레칭과 같은 기계적 가공이 실행되지 않는 한, 폴리락트산 수지는 지연된 결정화 속도를 가지고, 사출성형된 후에 비정질 상태를 가진다. 폴리락트산 수지는 60℃의 낮은 유리전이온도(Tg)를 가지므로, 상기 수지는 55℃ 이상의 온도의 환경 상태 하에서 사용될 수 없다는 단점이 있다.
- [0005] 또한, 내열성 및 기계적 강도가 제공되는 것 이외에 가정용 전기 기기 부품 또는 자동차 부품과 같은 내구성이 있는 물질에 폴리락트산을 이용하기 위하여, 소정 수준의 가요성을 가지는 폴리락트산 수지에 대한 수요가 있다.
- [0006] 한편, 경질 분야에서 폴리락트산 수지를 적용하는 기술로서, 보강재(reinforcing material)를 첨가하는 다양한 제안이 있어 왔다(예를 들어, 일본특허공개 제2005-23250호, 일본특허공개 제2007-100068호, 및 WO 제2007/015371호를 참조).

발명의 내용

과제의 해결 수단

- [0007] 본 발명의 개요
- [0008] 구체적으로, 본 발명은
- [0009] [1] 생분해성 수지 및 결정도가 50% 미만인 셀룰로오스를 함유하는 생분해성 수지 조성물; 및
- [0010] [2] 상기 [1]에 정의된 바와 같은 생분해성 수지 조성물이 성형된 생분해성 수지 성형품
- [0011] 에 관한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0012] 종래의 기술에 따라서, 폴리락트산 수지의 내열성 및 기계적 강도를 개선시키는 것이 가능하다. 그러나, 효과는 충분하지 않고, 우수한 내열성, 기계적 강도 및 가요성을 가지는 생분해성 수지 조성물의 추가적인 개발에 대한 요구가 있다.
- [0013] 추가적으로, 수지 성형품의 강도를 개선시키는 관점에서 셀룰로오스의 결정도를 증가시키는데 효과적이다(WO 제2007/015371호 참조). 그러나, 높은 강도를 가지는 수지 성형품은 가요성(굴곡 변형 강도(flexural strain strength)) 면에서 불리하므로, 강도 및 가요성(굴곡 변형 강도) 모두를 만족시킬 필요가 있다.
- [0014] 한편, 최근 몇년간 원재료의 가격의 급상승 때문에, 폴리락트산 수지는 다른 널리 사용되는 수지와 비교하여 비용면에서 불리하다고 지적된다. 상기의 관점에서, 충전제를 추가하는 기술이 연구되었지만, 또한 충전제 용으로 바이오매스 자원을 이용함으로써 낮은 비용 및 전체 산화 탄소의 낮은 수준의 배출이 성취됨이 고려된다.
- [0015] 상기 언급한 문제를 해결하기 위하여 집중적인 연구 결과로, 본 발명자들은 생분해성 수지 조성물이 결정도가 50% 미만인 셀룰로오스를 함유하고, 상기 조성물을 성형함으로써 획득된 성형품이 강도와 가요성 모두를 만족시키는 우수한 효과를 보임을 발견하였다. 본 발명은 이렇게 하여 완성되었다.
- [0016] 본 발명은 강도와 가요성 모두를 만족시키는 생분해성 수지 조성물, 및 상기 조성물을 성형함으로써 획득된 생

분해성 수지 성형품에 관한 것이다.

- [0017] 본 발명의 생분해성 수지 조성물은 강도 및 가요성 모두가 만족된 우수한 효과를 나타낸다. 추가적으로, 바이오매스 자원인 셀룰로오스가 충전제로서 함유되므로, 낮은 비용 및 총 산화 탄소의 낮은 수준의 배출이 가능하다.
- [0018] 본 발명의 이러한 이점 및 다른 이점이 다음의 기술로부터 명확하게 될 것이다.
- [0019] 본 발명의 생분해성 수지 조성물은 생분해성 수지 및 셀룰로오스를 함유하고 상기 셀룰로오스의 결정도가 50% 미만이라는 점에서 큰 특징이 있다. 일반적인 수지는 보강재(reinforcing material)와 같은 무기 충전제를 함유하는 반면, 생분해성 수지에서는 무기 충전제 대신에 생분해성을 가지는 물질로서 셀룰로오스와 같은 식물 섬유가 사용된다. 상기된 수지에서, 높은 강도를 가지는 수지는 보통 결정도가 80% 정도인 셀룰로오스의 결정도를 더 증가시킴으로써 얻을 수 있다. 그러나, 높은 강도를 가지는 수지는 가요성의 면에서 불리하므로, 수지 강도 및 가요성 모두를 만족시키는 추가적인 생분해성 수지가 요구된다. 상기의 관점에서 연구 결과, 본 발명자들은 결정도가 50% 미만인 셀룰로오스를 함유하는 수지는 놀랍게도 우수한 강도를 가지면서 우수한 가요성을 가진다는 것을 발견하였다. 이론으로 제한되는 것을 원하지 않지만, 그 이유는 결정도가 50% 미만인 셀룰로오스는 견고한 수소 결합의 비율이 낮게 존재하여, 수지와 상호작용이 증가하고, 동시에 셀룰로오스는 가스체의 역할을 하기 때문인 것으로 짐작된다. 여기에서, 본원에서 사용되는 용어 "생분해성의 또는 생분해성"은 자연적으로 미생물에 의하여 저분자 화합물로 분해될 수 있는 특성을 지칭한다. 구체적으로, 상기 용어는 JIS K6953(ISO 14855)의 "제어된 호기성 퇴비 조건 하에서 호기성 및 궁극적인 생분해 정도 및 분해 정도에 대한 시험"에 기초한 생분해성을 의미한다. 추가적으로, 본원에서 사용되는 용어 "강도"는 이후에 기술되는 "굴곡강도(flexural strength)" 및 "굴곡탄성율(flexural modulus)"로 평가되는 특성을 의미하고, 용어 "가요성"은 이후에 기술되는 "과단시의 굴곡변형율(flexural strain)"로 평가되는 특성을 의미하며, 어구 "생분해성 수지 조성물의 강도 및 가요성 모두를 만족시키는 것"은 상기 조성물로 성형하여 획득한 성형품의 강도 및 가요성 모두를 만족시키는 것을 의미한다.
- [0020] <생분해성 수지 조성물>
- [0021] [생분해성 수지]
- [0022] 생분해성 수지는 수지가 상기 생분해성을 가지는 한 특별히 제한되지 않는다. 결정도가 50% 미만인 셀룰로오스와 상호작용에 의한 강도를 개선시키는 관점에서, 생분해성 수지는 상기 생분해성을 가지는 폴리에스테르 수지를 함유하는 것이 바람직하다.
- [0023] 생분해성을 가지는 폴리에스테르 수지는 지방족 폴리에스테르 수지, 예를 들어 폴리하이드록시 부티레이트, 폴리카프로락톤, 폴리부틸렌 숙시네이트, 폴리부틸렌 숙시네이트/아디페이트, 폴리에틸렌 숙시네이트, 폴리락트산 수지, 폴리말산, 폴리글리콜산, 폴리디옥사논, 및 폴리(2-옥세탄논); 지방족 폴리에스테르 및 방향족 폴리에스테르의 코폴리에스테르 수지, 예를 들어 폴리부틸렌 숙시네이트/테레프탈레이트, 폴리부틸렌 아디페이트/테레프탈레이트, 및 폴리테트라메틸렌 아디페이트/테레프탈레이트; 상기 언급한 지방족 폴리에스테르 수지 또는 지방족 방향족 코폴리에스테르 수지와 천연 폴리머, 예를 들어 전분, 셀룰로오스, 키틴, 키토산, 글루텐, 젤라틴, 제인, 대두단백질, 콜라겐, 또는 케라틴의 혼합물; 등을 포함한다. 이 중에서, 가공성, 경제적 이점, 대량 입수 가능성, 등의 관점에서 지방족 폴리에스테르 수지가 바람직하고, 물리적 특성의 관점에서 폴리락트산 수지가 더 바람직하다.
- [0024] 폴리락트산 수지는 원재료 모노머로서 락트산 성분만을 중축합함으로써 획득한 폴리락트산, 및/또는 원재료 모노머로서 락트산 성분과 하이드록시카르복시산 성분을 중축합함으로써 획득한 폴리락트산을 함유한다.
- [0025] 락트산은 광학이성질체인 L-락트산(L형)과 D-락트산(D형)의 형태로 존재한다. 본 발명에서, 락트산 성분은 광학이성질체 중의 어느 하나 또는 둘 다를 함유할 수 있고, 성형성의 관점에서 주성분으로서 광학이성질체 중 어느 하나를 함유하여 높은 광학 순도를 가지는 락트산을 사용하는 것이 바람직하다. 본원에서 사용되는 용어 "주성분"은 락트산 성분의 50몰(mol)% 이상으로 함유되는 성분을 지칭한다.
- [0026] 다시 말해, 상기 이성질체의 다량으로 함유되는 형태인 L형 또는 D형은 바람직하게 락트산 성분의 80 내지 100 몰%, 더 바람직하게는 90 내지 100몰%, 보다 더 바람직하게는 98 내지 100몰%의 양으로 함유된다. 여기에서, L형 및 D형은 락트산 성분에 실질적으로 100몰%의 전체 양으로 함유되는 것이 바람직하므로, 상기 이성질체의 소량으로 함유되는 형태는 바람직하게 락트산 성분의 0 내지 20몰%, 더 바람직하게는 0 내지 10몰%의 양으로 함유된다.

- [0027] 다시 말해, 락트산 성분 단독으로 중축합되는 경우에, 상기 이성질체의 다량으로 함유되는 형태인 L형 또는 D형은 바람직하게 락트산 성분의 80 내지 100몰%, 더 바람직하게는 90 내지 100몰%, 보다 더 바람직하게는 98 내지 100몰%의 양으로 함유된다. 여기에서, L형 및 D형은 락트산 성분에 실질적으로 100몰%의 전체 양으로 함유되는 것이 바람직하고, 상기 이성질체의 소량으로 함유되는 형태는 바람직하게 락트산 성분의 0 내지 20몰%, 더 바람직하게는 0 내지 10몰%, 보다 더 바람직하게는 0 내지 2몰%의 양으로 함유된다.
- [0028] 다시 말해, 락트산 성분 및 하이드록시카르복시산 성분이 중축합되는 경우에, 상기 이성질체의 다량으로 함유되는 형태인 L형 또는 D형은 바람직하게 락트산 성분의 85 내지 100몰%, 더 바람직하게는 90 내지 100몰%의 양으로 함유된다. 여기에서, L형 및 D형은 락트산 성분에 실질적으로 100몰%의 전체 양으로 함유되고, 상기 이성질체의 소량으로 함유되는 형태는 바람직하게 락트산 성분의 0 내지 15몰%, 더 바람직하게는 0 내지 10몰%의 양으로 함유된다.
- [0029] 한편, 하이드록시카르복시산 성분은 글리콜산, 하이드록시부티르산, 하이드록시발레르산, 하이드록시펜탄산, 하이드록시카프로산, 및 하이드록시헥탄산과 같은 하이드록시카르복시산 화합물을 포함하고, 이는 단독으로 또는 2 종류 이상의 조합으로 사용될 수 있다. 이 중에서, 생분해성 수치 조성물의 강도 및 가요성 모두를 만족시키고 내열성 및 투명성을 가지는 관점에서 글리콜산 및 하이드록시카프로산이 바람직하다.
- [0030] 추가적으로, 본 발명에서, 상기 언급한 락트산 다이머 및 하이드록시카르복시산 화합물의 다이머 각각은 각각의 성분으로 함유될 수 있다. 락트산 다이머로는 예를 들어, 환형의 락트산 다이머인 락티드가 있고, 하이드록시카르복시산 화합물의 다이머로는 예를 들어, 환형의 글리콜산 다이머인 글리콜리드가 있다. 여기에서, 락티드는 환형의 L-락트산 다이머인 L-락티드; 환형의 D-락트산 다이머인 D-락티드; D-락트산 및 L-락트산의 환형 다이머인 메소-락티드; 및 D-락티드 및 L-락티드의 라세미 혼합물인 DL-락티드의 형태로 존재한다. 본 발명에서, 락티드 중 임의의 하나가 사용될 수 있으며, 생분해성 수치 조성물의 강도 및 가요성 모두를 만족시키고 내열성 및 투명성을 가지는 관점에서 D-락티드 및 L-락티드가 바람직하다. 여기에서, 락트산 성분 단독으로 중축합되는 구체예에서, 또는 락트산 성분 및 하이드록시카르복시산 성분이 중축합되는 구체예에서, 락트산 다이머는 락트산 성분 중 어느 하나에 함유될 수 있다.
- [0031] 락트산 다이머는 생분해성 수치 조성물의 강도 및 가요성 모두를 만족시키는 관점에서 바람직하게 락트산 성분의 80 내지 100몰%, 더 바람직하게는 90 내지 100몰%의 양으로 함유된다.
- [0032] 하이드록시카르복시산 성분의 다이머는 생분해성 수치 조성물의 강도 및 가요성 모두를 만족시키는 관점에서 바람직하게 하이드록시카르복시산 성분의 80 내지 100몰%, 더 바람직하게는 90 내지 100몰%의 양으로 함유된다.
- [0033] 락트산 성분 단독의 중축합 반응 및 락트산 성분과 하이드록시카르복시산 성분의 중축합 반응은 특별히 이로 제한되는 것은 아니지만 공지된 방법을 사용하여 실행될 수 있다.
- [0034] 이와 같이, 예를 들어 85몰% 이상이고 100몰% 미만의 양의 L-락트산 또는 D-락트산의 어느 한 성분, 및 0몰% 초과이고 15몰% 이하의 양인 하이드록시카르복시산 성분으로부터 만들어진 폴리락트산이 획득되는, 원재료 모노머가 선택된다. 이 중에서, 원재료 모노머로서 환형의 락트산 다이머인 락티드, 환형의 글리콜산 다이머인 글리콜리드, 및 카프로락톤을 사용함으로써 획득되는 폴리락트산이 바람직하다.
- [0035] 추가적으로, 본 발명에서, 생분해성 수치 조성물의 강도 및 가요성 모두를 만족시키고 내열성 및 투명성을 가지는 관점에서 폴리락트산으로서 2 종류의 폴리락트산으로 구성되고, 각각 주성분으로서 서로 상이한 이성질체를 함유하는 락트산 성분으로부터 획득되는 스테레오컴플렉스 폴리락트산이 사용될 수 있다.
- [0036] 스테레오컴플렉스 폴리락트산(이후 "폴리락트산(A)"로 지칭함)을 구성하는 하나의 폴리락트산은 90 내지 100몰%의 양으로 L형을 함유하고, 다른 성분은 0 내지 10몰%의 양으로 D형을 함유한다. 다른 폴리락트산(이후 "폴리락트산(B)"로 지칭함)은 90 내지 100몰%의 양으로 D형을 함유하고, 다른 성분은 0 내지 10몰%의 양으로 L형을 포함한다. L형 및 D형 이외의 다른 성분은 디카르복시산, 다가알코올, 하이드록시카르복시산, 락톤 등을 포함하고, 각각 2 이상의 에스테르 결합을 형성할 수 있는 작용기를 가진다. 또한, 다른 성분은 폴리에스테르, 폴리테트라에테르, 폴리카르보네이트 등일 수 있고, 각각 하나의 분자에 상기 언급한 2 이상의 미반응 작용기를 가진다.
- [0037] 스테레오컴플렉스 폴리락트산에서 폴리락트산(A) 및 폴리락트산(B)는 중량비, 즉 폴리락트산(A)/폴리락트산(B)가 바람직하게는 10/90 내지 90/10, 더 바람직하게는 20/80 내지 80/20, 보다 더 바람직하게는 40/60 내지 60/40이다.

- [0038] 폴리락트산은 바람직하게 80중량% 이상, 더 바람직하게는 90중량% 이상, 보다 더 바람직하게는 실질적으로 100중량%의 양으로 폴리락트산에 함유된다.
- [0039] 여기에서, 폴리락트산 수지는 상기 방법에 따라 합성될 수 있고, 상업적으로 입수가 가능한 제품은 예를 들어, "LACEA 시리즈"(Mitsui Chemicals, Inc.에서 상업적으로 입수가 가능함), 예컨대 LACEA H-100, H-280, H-400, 및 H-440; "Nature Works"(Nature Works에서 상업적으로 입수가 가능함), 예컨대 3001D, 3051D, 4032D, 4042D, 6201D, 6251D, 7000D, 및 7032D; 및 "Ecoplastic U'z 시리즈"(TOYOTA MOTOR CORPORATION에서 상업적으로 입수가 가능함), 예컨대 Ecoplastic U'z S-09, S-12 및 S-17을 포함한다. 이 중에서, LACEA H-100, H-280, H-400, H-440(Mitsui Chemicals, Inc.에서 상업적으로 입수가 가능함), 3001D, 3051D, 4032D, 4042D, 6201D, 6251D, 7000D, 및 7032D(Nature Works에서 상업적으로 입수가 가능함), 및 Ecoplastic U'z S-09, S-12, 및 S-17(TOYOTA MOTOR CORPORATION에서 상업적으로 입수가 가능함)이 바람직하다.
- [0040] 생분해성 수지는 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위 내에서 상기 폴리락트산 수지 이외에 다른 생분해성 수지를 적절하게 함유할 수 있다. 다른 생분해성 수지는 폴리부틸렌 숙시네이트, 폴리하이드록시알칸산 등과 같은 생분해성을 가지는 상기 폴리에스테르 수지를 포함한다. 추가적으로, 상기 폴리락트산 수지는 상기 다른 생분해성 수지 또는 폴리프로필렌과 같은 비생분해성 수지와 폴리락트산의 블렌드의 폴리머 알로이의 형태로 함유될 수 있다. 상기 폴리락트산 수지는 생분해성 수지 조성물의 강도 및 가요성을 모두를 만족시키고 내열성 및 생산성을 가지는 관점에서, 특별히 이에 제한되는 것은 아니지만, 바람직하게 생분해성 수지의 50중량% 이상, 더 바람직하게는 80중량% 이상, 보다 더 바람직하게는 90중량% 이상의 양으로 함유된다.
- [0041] 생분해성 수지는 바람직하게 생분해성 수지 조성물의 50중량% 이상, 더 바람직하게는 60중량% 이상, 보다 더 바람직하게는 70중량% 이상의 양으로 함유된다.
- [0042] [셀룰로오스]
- [0043] 본 발명에서 사용가능한 셀룰로오스는 결정도가 50% 미만인 셀룰로오스이다.
- [0044] 본원에서 사용되는 셀룰로오스의 결정도는 X선 회절법에 따른 회절 강도값으로부터 시겔(Segal) 방법에 따라 계산된 셀룰로오스 I 결정도이며, 이는 다음의 식 (1)로 정의된다:
- [0045]
$$\text{셀룰로오스 I 결정도}(\%) = [(I_{22.6} - I_{18.5}) / I_{22.6}] \times 100 \quad (1)$$
- [0046] 여기 X선 회절 분석에서, $I_{22.6}$ 은 격자면(lattice face)(면 002)의 회절 강도이고(회절각 $2\theta = 22.6^\circ$), $I_{18.5}$ 는 비정질 부분의 회절 강도이다(회절각 $2\theta = 18.5^\circ$). 여기에서, 셀룰로오스 I 결정도는 전체 셀룰로오스를 차지하는 결정영역의 양의 비를 의미한다. 그러므로, 셀룰로오스 I 결정도가 50% 미만인 셀룰로오스는 50% 미만의 결정영역의 양을 가지는 셀룰로오스, 즉 50% 초과와 비정질 부분을 함유하는 셀룰로오스이다. 본 명세서에서, 상기 언급한 50%를 초과하는 비정질 부분을 함유하는 셀룰로오스는 비정질 셀룰로오스로서 지칭될 수 있고, 50% 이상의 결정영역의 양을 포함하는 셀룰로오스는 결정질 셀룰로오스로서 지칭될 수 있다. 여기에서, 셀룰로오스 I는 천연 셀룰로오스의 결정질 형태이고, 셀룰로오스 I 결정도는 또한 셀룰로오스의 물리적 특성 및 화학적 특성과 관련되며; 결정도가 더 클수록 경도, 밀도 등이 더 증가하지만, 연신율, 가요성 또는 화학 반응성은 더 낮아진다.
- [0047] 본 발명에서 사용가능한 셀룰로오스는 결정도가 50% 미만이다. 상기 셀룰로오스는 생분해성 수지 조성물의 강도 및 가요성 모두를 만족시키는 관점에서 바람직하게 30% 미만, 더 바람직하게는 10% 이하, 보다 더 바람직하게는 결정 I가 X선 회절 분석에서 검출되지 않는 실질적으로 0%의 결정도를 가진다. 상기 식 (1)로 정의되는 셀룰로오스 I 결정도에서, 계산 결과 음의 값을 취하는 일부 경우가 있으며, 음의 값을 가지는 경우에 셀룰로오스 I 결정도는 0%인 것으로 추정된다. 추가적으로, 본 발명에서, 상이한 결정도를 가지는 2 종류 이상의 셀룰로오스를 조합하여 사용할 수 있으며, 이 경우에 셀룰로오스의 결정도는 사용된 셀룰로오스의 가중 평균으로 얻은 결정도를 의미하고, 결정도가 상기 범위 이내인 것이 바람직하다.
- [0048] 셀룰로오스가 50% 미만의 결정도를 가지는 한, 셀룰로오스는 특별히 제한되지 않는다. 예를 들어, 셀룰로오스는 셀룰로오스 함유 원재료를 하기에 기술된 기계적 처리 등을 하여 얻은 또는 얻어질 수 있는 셀룰로오스인 것이 바람직하다.
- [0049] 셀룰로오스 함유 원재료는 특별히 제한되는 것은 아니지만, 예를 들어 벚짚 및 옥수수 줄기와 같은 식물 줄기 및 잎을 포함하는, 몸체, 나뭇가지, 잎, 줄기, 뿌리, 씨 및 열매와 같은 식물의 다양한 부분; 왕겨, 야자 껍질, 및 코코넛 껍질과 같은 식물 껍질; 등이 사용될 수 있다. 추가적으로, 간벌하고, 전지된 가지의 목재, 다양한

목재칩 및 나무에서 생산된 목재 펄프, 및 목화씨의 주위 섬유에서 얻은 먼린터(cotton linter) 펄프와 같은 펄프; 신문지, 골판지, 잡지, 및 고품질 종이와 같은 종이와 사용될 수 있고, 감소된 색을 가지는 생분해성 수지 성형품을 획득하는 관점에서 펄프가 바람직하다. 추가적으로, 상업적으로 입수가 가능한 결정질 셀룰로오스는 셀룰로오스 함유 원재료로서 사용될 수 있다. 상업적으로 입수가 가능한 결정질 셀룰로오스는 KC FLOCK(NIPPON PAPER CHEMICALS CO., LTD.에서 상업적으로 입수가 가능함), Ceolus(ASAHI KASEI CHEMICALS CORPORATION에서 상업적으로 입수가 가능함) 등이다. 이들 셀룰로오스 함유 원재료의 형태는 특별히 제한되는 것은 아니지만, 칩 및 시트와 같은 다양한 형태의 원재료가 사용될 수 있다. 여기에서, 상업적으로 입수가 가능한 펄프는 보통 80% 이상의 셀룰로오스 I 결정도를 가지고, 상업적으로 입수가 가능한 결정질 셀룰로오스는 보통 80% 이상의 셀룰로오스 I 결정도를 가진다.

- [0050] 상기 셀룰로오스 함유 원재료는 바람직하게 원재료에서 수분을 제거함으로써 획득된 잔여 성분의 20중량% 이상, 더 바람직하게는 40중량% 이상, 보다 더 바람직하게는 60중량% 이상의 양으로 셀룰로오스를 함유하는 것이 바람직하다. 예를 들어, 상업적으로 입수가 가능한 펄프는 보통 원재료에서 수분을 제거함으로써 획득된 잔여 성분의 75 내지 99중량%의 양으로 셀룰로오스를 함유하고, 리그닌 등은 다른 성분으로서 함유된다. 여기에서 원재료에서 수분을 제거하는 방법은 특별히 제한되는 것은 아니지만, 상기 방법은 예를 들어, 진공 건조 또는 건조공기로 건조시킴으로써 실행될 수 있다. 본 명세서에 사용된 바와 같이 함유된 셀룰로오스의 상기 양은 셀룰로오스 양 및 헤미셀룰로오스 양의 전체 양을 의미한다.
- [0051] 추가적으로, 펄프가 셀룰로오스 함유 원재료로서 사용되는 경우에, 리그닌은 생분해성 수지 성형품의 내충격성을 개선시키는 관점에서, 바람직하게 셀룰로오스 함유 원재료의 15중량% 이하, 더 바람직하게는 10중량% 이하, 보다 더 바람직하게는 8중량% 이하의 양으로 함유되는 것이 바람직하다.
- [0052] 리그닌을 감소시키는 방법은 예를 들어 일본특허공개 제2008-92910호에 기술된 알칼리 제조 방법, 일본특허공개 제2005-229821호에 기술된 황산 분해 방법 등을 포함한다.
- [0053] 알칼리 제조(간단히 제조라고도 지칭함) 방법은 소다 방법 또는 크래프트(Kraft) 방법을 포함한다.
- [0054] 소다 방법은 수산화나트륨, 수산화칼륨, 또는 탄산나트륨과 같은 알칼리화제를 사용하여 리그닌을 제거하는 방법이다.
- [0055] 크래프트 방법은 수산화나트륨, 수산화칼륨, 또는 탄산나트륨과 같은 알칼리화제를 황화나트륨 또는 아황산나트륨과 같은 황 함유 제제를 함께 사용함으로써 리그닌을 제거하는 방법이다.
- [0056] 알칼리화제는 건조 기준으로 제조에 사용되는 셀룰로오스 함유 원재료의 중량의 5 내지 40중량%의 양으로 추가됨이 바람직하다.
- [0057] 추가적으로, 알칼리 제조에서, 상기 알칼리화제 이외에 퀴논 제조 보조제, 산소, 과산화수소, 또는 다황화물이 첨가제로서 사용될 수 있다. 이들 첨가제는 함유된 리그닌의 특성 또는 양에 따라서 사용될 수 있다. 제조가 알칼리화제 단독 사용으로 실행될 경우에는 이들 첨가제가 사용될 필요가 없다. 첨가제가 첨가될 때, 첨가제는 제조에 사용되는 셀룰로오스 함유 원재료의 중량의 10중량% 이하의 양으로 첨가되는 것이 바람직하다.
- [0058] 알칼리 제조에 사용되는 셀룰로오스 함유 원재료는 제조의 진행상태를 용이하게 하기 위하여 사전에 분쇄되거나, 또는 칩의 형태로 잘리거나 분쇄되어 사용될 수 있다. 알칼리 제조시 셀룰로오스 함유 원재료는 제조 혼합물에서 5 내지 50중량%의 농도이고, 반응 온도는 100℃ 내지 200℃, 바람직하게 140℃ 내지 200℃이며, 가열 시간은 60 내지 500분인 것이 바람직하다. 상기 조건은 칩의 모양 및 크기, 및 함유된 리그닌의 특성 및 양에 따라 변형될 수 있다.
- [0059] 수분은 바람직하게 셀룰로오스 함유 원재료의 20중량% 이하, 더 바람직하게는 15중량% 이하, 보다 더 바람직하게는 10중량% 이하의 양으로 함유된다. 수분이 셀룰로오스 함유 원재료의 20중량% 이하의 양으로 함유되면, 원재료는 용이하게 분쇄되고 동시에 결정도는 기계적 처리로 용이하게 낮아질 수 있다.
- [0060] 기계적 처리는 셀룰로오스 함유 원재료의 분쇄 처리로 지칭되고, 상기 처리에 의해 셀룰로오스의 결정도가 낮아져서 비정질상이 효과적으로 형성될 수 있다. 여기에서, 부피 밀도(bulk density) 및 평균 입자 크기가 조정된 셀룰로오스 함유 원재료는 결정도를 효과적으로 낮추는 관점에서 분쇄 처리될 수 있고, 또는 함유된 수분의 양이 조정된 셀룰로오스 함유 원재료는 생분해성 수지 성형품의 내구성의 관점에서 분쇄 처리될 수 있다.
- [0061] (부피 밀도 및 평균 입자 크기가 조정된 셀룰로오스 함유 원재료를 제조하는 방법)

- [0062] 셀룰로오스 함유 원재료의 부피 밀도 및 평균 입자 크기를 조정하는 방법은 특별히 제한되지 않는다. 상기 방법은 셀룰로오스의 결정질 구조를 파괴하여 분말을 형성하는 관점에서 바람직하게 압축 전단력(compressive shearing force)이 작용하도록 하면서 원재료를 분쇄하는 방법이다. 여기 다음의 기술에서, 압축 전단력이 작용하도록 하면서 셀룰로오스 함유 원재료의 부피 밀도 및 평균 입자 크기를 조정하기 위한 분쇄는 일차 분쇄로서 지칭되고, 일차 분쇄에서 획득된 셀룰로오스 함유 원재료, 또는 함유된 수분의 양이 조정된 셀룰로오스 함유 원재료의 비정질상을 형성하기 위한 분쇄는 이차 분쇄로서 지칭된다.
- [0063] 일차 분쇄 전에, 셀룰로오스 함유 원재료는 칩 또는 직사각형의 평행육면체의 형태로 거칠게 분쇄됨이 바람직하다. 칩의 형태에서 셀룰로오스 함유 원재료는 바람직하게 각 면이 1 내지 50mm, 더 바람직하게는 각 면이 1 내지 30mm의 크기를 가진다. 원재료를 각 면이 1 내지 50mm인 칩의 형태로 거칠게 분쇄함으로써, 일차 분쇄는 효율적이고 용이하게 실행될 수 있다. 여기에서, 거친 분쇄 후 셀룰로오스 함유 원재료의 크기는 캘리퍼스를 사용하여 측정될 수 있다.
- [0064] 거친 분쇄를 위한 방법은 파쇄기(shredder), 회전날 커터(rotary cutter), 또는 슬리터 커터(slitter-cutter)와 같은 절단기를 사용하는 방법을 포함한다. 회전날 커터가 사용되는 경우에, 칩의 형태로 획득되는 셀룰로오스 함유 원재료의 크기는 스크린(체)의 체구멍을 변경함으로써 조절될 수 있다. 스크린은 바람직하게 1 내지 50mm, 더 바람직하게는 1 내지 30mm의 체구멍을 가진다. 스크린이 1mm 이상의 체구멍을 가진다면, 셀룰로오스 함유 원재료가 유모성(flocculent)이 되지 않아 이후의 일차 분쇄에서 사용되는 셀룰로오스 함유 원재료가 적절한 부피 밀도를 가지므로 취급 특성이 개선된다. 스크린이 50mm 이하의 체구멍을 가진다면, 셀룰로오스 함유 원재료가 이후의 일차 분쇄되기에 적절한 크기를 가지므로, 일차 분쇄에서의 부하가 감소될 수 있다.
- [0065] 추가적으로, 시트형의 셀룰로오스 함유 원재료가 사용되는 경우, 생산성의 관점에서 바람직하게 파쇄기 또는 슬리터 커터가 사용되고, 더 바람직하게는 슬리터 커터가 사용된다.
- [0066] 슬리터 커터를 사용하여, 시트형의 셀룰로오스 함유 원재료는 시트의 길이 방향을 따라서 길이방향으로 롤러커터(roller cutter)로 세로방향으로 절단되어 직사각형의 얇고 긴 조각을 형성하고, 그 이후에 시트의 폭방향을 따라서 고정 개(fixed blade) 및 로터리날(rotary blade)로 더 짧은 가로방향으로 절단되어, 직사각형 평행육면체 형태의 셀룰로오스 함유 원재료가 용이하게 획득될 수 있다. 슬리터 커터인 HORAI Co., Ltd.에서 상업적으로 입수가능한 시트 펠리티이저(Sheet Pelletizer)가 바람직하게 사용될 수 있고, 이 장치를 사용함으로써 시트형의 셀룰로오스 함유 원재료는 각 면이 약 1 내지 약 20mm인 조각으로 거칠게 분쇄될 수 있다.
- [0067] 압축 전단력이 작용하도록 하면서 셀룰로오스 함유 원재료를 기계적으로 분쇄하는 방법, 다시 말해서 일차 분쇄하는 방법은 통상적으로 잘 사용되는 충돌식 분쇄기, 예를 들어 커터밀(cutter mill), 해머밀(hammer-mill), 핀밀(pin mill) 등, 또는 압출기로 원재료를 분쇄하는 방법을 포함한다. 압출기를 사용하는 방법이 바람직한데, 이는 셀룰로오스 함유 원재료가 유모성이 되고 부피가 커질 가능성이 적어 바람직한 부피 밀도 및 평균 입자 크기를 가지는 셀룰로오스 함유 원재료가 획득되며, 이에 의하여 취급 특성이 개선되기 때문이다.
- [0068] 압출기는 일축 및 이축압출기의 임의의 형태일 수 있으며, 수송 용량 등을 증가시키는 관점에서 이축압출기가 바람직하다.
- [0069] 이축압출기로서, 2개의 나사가 자유 회전에서 실린더의 내부로 삽입된 압출기, 및 통상적으로 공지된 것이 사용될 수 있다. 2개의 나사의 회전 방향은 동일하거나 또는 반대 방향일 수 있으며, 수송 능력을 증가시키는 관점에서 동일한 방향으로의 회전이 바람직하다. 추가적으로 나사의 맞물리는 조건으로서, 완벽하게 맞물리는 압출기, 부분적으로 맞물리는 압출기, 및 맞물리지 않는 압출기 중 임의의 형태의 압출기가 사용될 수 있고, 처리 능력을 개선시키는 관점에서 완벽하게 맞물리는 압출기 및 부분적으로 맞물리는 압출기가 바람직하다.
- [0070] 압출기로서, 강한 압축 전단력을 적용하는 관점에서 압출기는 나사의 임의의 부분에 소위 혼련 디스크(kneading disc) 요소를 구비하는 것이 바람직하다.
- [0071] 혼련 디스크 요소는 복수의 혼련 디스크를 포함하고, 이들 혼련 디스크는 정위상에서, 예를 들어, 각각 90°에서 디스크를 연속하여 이동시키면서 결합되고, 셀룰로오스 함유 원재료를 나사의 회전과 함께 좁은 틈을 통해 강제로 통과시켜 매우 강한 전단력이 적용될 수 있다. 상기 나사는 혼련 디스크 요소 및 복수의 나사 부분이 교대로 배열되어 있는 구조를 가지는 것이 바람직하다. 이축압출기의 경우에, 2개의 나사는 동일한 구조를 가지는 것이 바람직하다.
- [0072] 처리 방법은 압출기 내로 셀룰로오스 함유 원재료, 바람직하게 상기 칩 형태의 셀룰로오스 함유 원재료를 공급

하고, 연속적으로 원재료를 처리하는 단계를 포함하는 방법이다. 전단율은 바람직하게 10초⁻¹ 이상, 더 바람직하게는 20 내지 30000초⁻¹, 보다 더 바람직하게는 50 내지 3000초⁻¹이다. 전단율이 10초⁻¹ 이상이면, 고치밀화가 효과적으로 진행된다. 다른 처리 조건은 특별히 제한되지 않으며, 처리 온도는 바람직하게 5℃ 내지 200℃이다.

[0073] 추가적으로, 압출기를 통한 원재료의 통과 수로서, 단일 통과에서도 충분한 효과를 얻을 수 있지만; 셀룰로오스 함유 원재료를 고도로 치밀화시키는 관점에서 단일 통과는 불충분하다면, 2번 이상의 통과를 실시하는 것이 바람직하다. 추가적으로, 생산성의 관점에서 1 내지 10번의 통과가 바람직하다. 통과수를 반복함으로써, 조세입자가 분쇄되어 입자 크기에서 더 작은 변화량을 가지는 분말의 셀룰로오스 함유 원재료가 획득될 수 있다. 2번 이상의 통과가 실시되는 경우, 생산 능력의 관점에서 처리를 실시하기 위하여 복수의 압출기가 연속적으로 배열될 수 있다.

[0074] 상기 일차 분쇄에 따르면, 부피 밀도 및 평균 입자 크기가 조정된 셀룰로오스 함유 원재료(이하 "일차 분쇄로 획득된 셀룰로오스 함유 원재료" 또는 "일차 분쇄 후의 셀룰로오스 함유 원재료"라고도 지칭됨)가 획득될 수 있다. 여기에서, 셀룰로오스는 일차 분쇄에 의해 변동을 거듭하지 않는 양으로 함유되고, 셀룰로오스는 바람직하게 일차 분쇄 후 원재료에서 수분을 제거함으로써 획득된 잔여 성분의 20중량% 이상, 더 바람직하게는 40중량% 이상, 보다 더 바람직하게는 60중량% 이상의 양으로 함유된다.

[0075] 일차 분쇄 후 셀룰로오스 함유 원재료는 바람직하게 100kg/m³ 이상, 더 바람직하게는 120kg/m³ 이상, 보다 더 바람직하게는 150kg/m³ 이상의 부피 밀도를 가진다. 원재료가 100kg/m³ 이상의 부피 밀도를 가지면, 셀룰로오스 함유 원재료가 적절한 부피를 가지므로 취급 특성이 개선된다. 추가적으로, 이차 분쇄에서 사용되는 분쇄기로 공급되는 원재료의 양이 증가될 수 있으므로 취급 능력이 개선된다. 한편, 취급 특성 및 생산성의 관점에서 원재료는 바람직하게 500kg/m³ 이하, 더 바람직하게는 400kg/m³ 이하, 보다 더 바람직하게는 350kg/m³ 이하의 부피 밀도의 상한을 가진다. 이들 관점에서, 원재료는 바람직하게 100 내지 500kg/m³, 더 바람직하게는 120 내지 400kg/m³, 보다 더 바람직하게는 150 내지 350kg/m³의 부피 밀도를 가진다. 여기에서,본원에서 사용되는 셀룰로오스 함유 원재료의 부피 밀도는 하기에 제시된 실시예에 기술된 방법에 따라서 측정될 수 있다.

[0076] 추가적으로, 일차 분쇄 후 셀룰로오스 함유 원재료는 바람직하게 1.0mm 이하, 더 바람직하게는 0.7mm 이하, 보다 더 바람직하게는 0.5mm 이하의 평균 입자 크기를 가진다. 원재료가 1.0mm 이하의 평균 입자 크기를 가지면, 셀룰로오스 함유 원재료는 원재료를 이차 분쇄에 사용되는 분쇄기에 공급시 분쇄기에서 효과적으로 분산될 수 있어, 원재료가 장기간을 필요로 하지 않고 소정의 입자 크기에 도달할 수 있다. 한편, 생산성의 관점에서 원재료는 바람직하게 0.01mm 이상, 더 바람직하게는 0.05mm 이상의 평균 입자 크기의 하한을 가진다. 이들 관점에서, 원재료는 바람직하게 0.01 내지 1.0mm, 더 바람직하게는 0.01 내지 0.7mm, 보다 더 바람직하게는 0.05 내지 0.5mm의 평균 입자 크기를 가진다. 여기에서, 일차 분쇄 후 셀룰로오스 함유 원재료의 평균 입자 크기는 하기에 제시된 실시예에 기술된 방법에 따라서 측정될 수 있다. 추가적으로, 수분은 바람직하게 4.5중량% 초과, 바람직하게는 10중량% 이하의 양으로 일차 분쇄 후 셀룰로오스 함유 원재료에 함유된다.

[0077] (함유된 수분의 양이 조정된 셀룰로오스 함유 원재료를 생산하는 방법)

[0078] 한편, 셀룰로오스 함유 원재료에 함유된 수분의 양을 조정하는 방법으로서, 처리 방법이 건조 과정을 실행하는 단계를 포함하는 한, 처리 방법은 특별히 제한되지 않으며, 공지된 건조 방법이 적절하게 선택될 수 있다. 건조 방법은 예를 들어, 열풍(hot blast) 건조 방법, 열전도 건조 방법, 제습 공기(dehumidified air) 건조 방법, 냉풍 건조 방법, 마이크로웨이브 건조 방법, 적외선 건조 방법, 태양열 건조 방법, 진공 건조 방법, 동결 건조 방법 등을 포함한다. 이들 건조 방법은 단독으로 또는 2 종류 이상을 조합하여 실행할 수 있다. 추가적으로, 건조 과정은 배치법 및 연속법 중 임의의 것일 수 있다.

[0079] 상기 건조 방법에서, 공지의 건조기가 적절히 선택되어 사용될 수 있으며, 건조기는 예를 들어 "Funtai Kogaku Gairon(Introduction to Powder Engineering)"(Association of Powder Process Industry and Engineering JAPAN이 편집함, Powder Engineering Information Center, 1995년 발행됨)의 176면에 기재된 건조기 등을 포함한다. 건조기는 단독으로 또는 2 종류 이상의 조합으로 사용될 수 있다.

[0080] 온도는 건조 수단, 건조 시간 등에 따라 변화되기 때문에 건조 처리에서 온도는 무조건적으로 결정될 수 없다. 온도는 바람직하게 10℃ 내지 250℃, 더 바람직하게는 50℃ 내지 150℃, 보다 더 바람직하게는 60℃ 내지 120℃이다. 처리 시간은 바람직하게 0.01 내지 2시간, 더 바람직하게는 0.02 내지 1시간이다. 건조 처리는 감압 하에

서 실행될 수 있고, 필요에 따라 압력은 바람직하게 1 내지 120kPa, 더 바람직하게는 50 내지 105kPa이다.

- [0081] 추가적으로, 건조 처리 전에, 셀룰로오스 함유 원재료는 칩q 또는 직사각형 평행육면체의 형태로 사전에 거칠게 분쇄되는 것이 바람직하다. 거칠게 분쇄된 셀룰로오스 함유 원재료의 크기는 칩의 형태에서 바람직하게는 각 면이 1 내지 50mm, 더 바람직하게는 각 면이 1 내지 30mm의 크기를 가지고, 직사각형 평행육면체의 형태에서 바람직하게는 각 면이 1 내지 20mm의 크기를 가진다. 원재료를 상기 언급한 크기로 거칠게 분쇄함으로써, 건조 처리 및 이차 분쇄는 효율적이고 용이하게 실행될 수 있다. 여기에서, 거친 분쇄 방법은 셀룰로오스 함유 원재료의 일차 분쇄 전에 거친 분쇄 처리의 방법과 동일한 방법을 포함한다.
- [0082] 여기에서, 상업적으로 입수가능한 펄프와 같은 일반적으로 이용가능한 셀룰로오스 함유 원재료, 또는 종이, 목재, 식물 줄기와 잎, 및 식물 껍질과 같은 바이오매스 자원으로 이용되는 원재료는 5중량% 이상, 보통 약 5 내지 약 30중량%의 양으로 수분을 함유한다.
- [0083] 그러므로, 수분은 본 발명에서 바람직하게는 4.5중량% 이하, 더 바람직하게는 4.3중량% 이하, 보다 더 바람직하게는 4.0중량% 이하, 훨씬 더 바람직하게는 3.5중량% 이하, 훨씬 더 바람직하게는 3.0중량% 이하의 양으로 건조 처리되는 셀룰로오스 함유 원재료에 함유된다. 셀룰로오스 함유 원재료가 용이하게 이차 분쇄될 수 있도록 하고, 생분해성 수지 성형품의 내구성의 관점에서 수분은 4.5중량% 이하의 양으로 함유되는 것이 바람직하다. 한편, 수분은 이차 분쇄의 생산성 및 건조 효율의 관점에서 하한으로서 바람직하게는 0.2중량% 이상, 더 바람직하게는 0.3중량% 이상, 보다 더 바람직하게는 0.4중량% 이상, 훨씬 더 바람직하게는 0.6중량% 이상의 양으로 함유된다. 상기 관점에서, 수분은 바람직하게 건조 처리되고 이차 분쇄되는 셀룰로오스 함유 원재료의 0.2 내지 4.3중량%, 더 바람직하게는 0.3 내지 4.0중량%, 보다 더 바람직하게는 0.4 내지 3.5중량%, 훨씬 더 바람직하게는 0.6 내지 3.0중량%의 양으로 함유된다.
- [0084] 추가적으로, 함유된 수분의 양이 조정된 셀룰로오스 함유 원재료는 일차 분쇄 후 상기 셀룰로오스 원재료의 부피 밀도와 동일한 수준의 부피 밀도를 가진다.
- [0085] 또한, 함유된 수분의 양이 조정된 상기 셀룰로오스 함유 원재료는 바람직하게 1.0mm를 초과하고 50.0mm 이하, 더 바람직하게 2.0mm를 초과하고 50.0mm 이하의 평균 입자 크기를 가진다. 여기에서, 함유된 수분의 양이 조정된 상기 셀룰로오스 함유 원재료의 평균 입자 크기는 하기에 제시된 실시예에 기술된 방법에 따라서 측정될 수 있다.
- [0086] 그 다음, 원재료를 무정질로 만들기 위하여 상기 일차 분쇄 또는 상기 건조 처리로 획득된 셀룰로오스 함유 원재료는 이차 분쇄된다.
- [0087] 이차 분쇄에서 사용되는 분쇄기로서(이하, "분쇄기 A"로서 지칭되기도 함), 중간 분쇄기가 바람직하다. 중간 분쇄기는 회전 구동 분쇄기 및 중간 교반 분쇄기를 포함한다. 회전 구동 분쇄기는 텀블러밀(tumbling mill), 진동 밀(vibration mill), 플래닛밀(planet mill), 원심 유동밀(centrifugal fluidized mill) 등을 포함한다. 이 중에서, 높은 분쇄 효율성 및 생산성의 관점에서 진동밀이 바람직하다. 중간 교반 분쇄기는 타워밀(tower mill)과 같은 타워 분쇄기(tower pulverizer); 아트리트러(attritor), 아쿠아마이저(AquaMizer), 및 샌드 그라인더와 같은 교반 분쇄기; 비스코밀(VISCO MILL) 및 펄밀(Pearl Mill)과 같은 플러그 흐름 반응조(plug flow reaction vessel) 분쇄기; 플러그 흐름 반응 튜브(plug flow reaction tube) 분쇄기; 코볼밀(co-ball mill)과 같은 고리 모양의 분쇄기; 연속적인 동력 분쇄기(continuous dynamic pulverizer); 등을 포함한다. 이 중에서, 높은 분쇄 효율성 및 생산성의 관점에서 교반 분쇄기가 바람직하다. 중간 교반 분쇄기가 사용되는 경우에서 교반 날개의 팁엔드(tip end)의 주변 속도는 바람직하게 0.5 내지 20m/s, 더 바람직하게는 1 내지 15m/s이다. 여기에서, 분쇄기의 종류는 "Kagakugokakuno Shinpo Dai 30 Shu Biryushi Seigyo(Advancement of Chemical Engineering Vol. 30 Fine Particle Control)"(Tokai Branch가 편집, The Society of Chemical Engineers, 일본, 1996년 10월 10일에 발행됨, Maki Shoten이 발행함)를 참고할 수 있다. 또한, 처리 방법은 배치법 또는 연속법 중 하나일 수 있다.
- [0088] 분쇄기의 매질용 물질은 예를 들어, 철, 스테인리스, 알루미늄, 지르코니아, 탄화 규소, 질화 규소, 유리 등을 포함하지만, 특별히 이에 제한되는 것은 아니다. 매질의 모양은 특별히 제한되는 것은 아니지만, 공, 막대(rod), 튜브 등의 모양을 포함한다. 여기에서, 막대 모양의 것(rod)은 바 모양(bar-shaped)의 매질이고 사각형 또는 육각형과 같은 다각형, 원, 타원 등의 횡단면을 가지는 막대 모양의 것이 사용될 수 있다.
- [0089] 분쇄기 A가 진동밀이고 매질이 막대 모양인 경우에, 막대는 바람직하게 0.5 내지 200mm, 더 바람직하게는 1.0 내지 100mm, 보다 더 바람직하게는 5 내지 50mm의 외부 직경을 가진다. 막대가 상기 범위 이내의 크기를 가진다

면, 원하는 분쇄력이 얻어지고, 동시에 셀룰로오스는 막대의 조각 등을 혼합함으로써 셀룰로오스 함유 원재료를 훼손하지 않고 효율적으로 비정질로 만들어질 수 있다.

- [0090] 막대의 충전율은 회전 구동 분쇄기의 모델에 따라서 바람직한 충전율이 상이하고, 충전율은 바람직하게 10 내지 70%의 범위, 더 바람직하게는 15 내지 60%의 범위 이내이다. 충전율이 이 범위 이내이면, 셀룰로오스 함유 원재료의 막대와와의 접촉 빈도는 증가하고, 이에 의하여 분쇄 효율이 개선될 수 있다. 여기에서, 충전율은 회전 구동 분쇄기의 교반 요소의 부피에 대한 막대의 겉보기 부피의 비를 나타낸다. 추가적으로, 셀룰로오스 함유 원재료와 막대와와의 접촉 빈도를 증가시키는 관점에서 복수개의 막대가 사용되는 것이 바람직하고, 이에 의해 분쇄 효율이 개선된다.
- [0091] 분쇄기 A가 교반 분쇄기이고 매질이 공 모양인 경우에, 공은 바람직하게 0.1 내지 100mm의 범위, 더 바람직하게는 0.5 내지 50mm의 범위 이내의 외부 직경을 가진다. 볼의 크기가 상기 범위 이내이면, 원하는 분쇄력이 얻어지고, 동시에 셀룰로오스는 공의 조각 등을 혼합함으로써 셀룰로오스 함유 원재료를 훼손하지 않고 효율적으로 비정질로 만들어질 수 있다.
- [0092] 공의 충전율은 교반 분쇄기의 모델에 따라서 바람직한 충전율이 상이하고, 충전율은 바람직하게 10 내지 97%의 범위, 더 바람직하게는 15 내지 95%의 범위 이내이다. 충전율이 이 범위 이내이면, 셀룰로오스 함유 원재료의 공과의 접촉 빈도는 증가하고, 동시에 매질의 이동을 저해하지 않고 분쇄 효율이 개선될 수 있다. 여기에서, 충전율은 교반 분쇄기의 교반 요소의 부피에 대한 공의 겉보기 부피의 비를 나타낸다.
- [0093] 처리 시간은 분쇄기의 종류, 매질의 종류, 크기 및 충전율 등에 따라서 다르므로 처리 시간은 무조건적으로 결정될 수 없다. 결정도를 낮추는 관점에서 처리 시간은 바람직하게 0.01 내지 50시간, 더 바람직하게는 0.05 내지 20시간, 보다 더 바람직하게는 0.10 내지 10시간, 훨씬 더 바람직하게는 0.10 내지 5시간이다. 처리 온도는 특별히 제한되지 않지만, 열에 의한 분해를 방지하는 관점에서, 처리 온도는 바람직하게 50℃ 내지 250℃, 더 바람직하게는 10℃ 내지 200℃이다.
- [0094] 이에 의하여, 결정도가 50% 미만인 셀룰로오스가 획득된다.
- [0095] 이렇게 획득한 셀룰로오스는 결정도가 50% 미만인 비정질로 만들어지고, 생분해성 수지 조성물의 강도 및 가요성 모두를 만족시키고 취급 특성을 가지는 관점에서, 셀룰로오스는 바람직하게 150 μ m 이하, 더 바람직하게는 50 μ m 이하, 보다 더 바람직하게는 30 μ m 이하의 평균 입자 크기를 가진다. 추가적으로, 가스제와의 상호작용에 의하여 야기되는 생분해성 수지 조성물의 강도 및 가요성 모두를 만족시키는 관점에서, 셀룰로오스는 100nm 이상의 평균 입자 크기를 가지는 것이 바람직하다. 그러므로, 상기 이차 분쇄로 획득한 셀룰로오스는 적절하게 분급 단계, 체질 단계 등으로 처해져서 입자 크기를 조절할 수 있다. 여기에서, 셀룰로오스의 평균 입자 크기는 하기에 제시된 실시예에 기술된 방법에 따라서 측정될 수 있다.
- [0096] 추가적으로, 본 발명에서, 획득한 성형품의 강도를 유지하면서 가요성 및 내충격성을 더 개선시키는 관점에서, 수지 조성물에 함유된 셀룰로오스는 30 μ m 이하의 평균 입자 크기를 가지도록 결정도가 50% 미만인 셀룰로오스를 더 작은 입자 크기로 형성하는 처리를 행함으로써 얻거나 얻어질 수 있음이 바람직하다.
- [0097] 더 작은 입자 크기를 형성하는 처리 방법은 결정도가 50% 미만으로 조정된 셀룰로오스에 분쇄 보조제를 첨가하는 단계, 및 상기 혼합물을 분쇄기로 분쇄 처리(이하 삼차 분쇄로 지칭함)하는 단계를 포함하는 방법을 포함한다. 삼차 분쇄에서 사용되는 셀룰로오스는 결정도가 50% 미만으로 조정되는 한, 특별히 제한되지 않는다. 셀룰로오스는 결정도가 상기 기계적 처리로 50% 미만으로 조정된 셀룰로오스인 것이 바람직하다. 그러므로, 본 발명의 조성물에 함유된 결정도가 50% 미만인 셀룰로오스는 상기 기계적 처리로 획득한 셀룰로오스, 즉 분쇄기 A로 처리하고 상기 혼합물을 분쇄 처리하여 획득한 셀룰로오스에 분쇄 보조제를 추가로 첨가하여 얻거나 얻어질 수 있는 셀룰로오스인 것이 바람직하다.
- [0098] 삼차 분쇄에 사용되는 분쇄기(이하 분쇄기 B로도 지칭함)는 매질 분쇄기가 바람직하고, 이차 분쇄에서의 바람직한 분쇄기(분쇄기 A)와 동일한 것이 예시된다. 여기에서, 분쇄기 A 및 분쇄기 B는 동일한 분쇄기일 수도 있고 상이한 분쇄기일 수도 있다.
- [0099] 분쇄기의 매질용 물질은 예를 들어, 철, 스테인리스 스틸, 알루미늄, 지르코니아, 탄화 규소, 질화 규소, 유리 등을 포함하지만, 특별히 이에 제한되는 것은 아니다. 매질의 모양은 공, 막대(rod), 튜브 등의 모양을 포함하지만, 이에 특별히 제한되는 것은 아니다. 셀룰로오스의 미세 입자를 형성하는 효율의 관점에서, 분쇄기 B는 막대 모양의 것으로 충전된 진동밀인 것이 바람직하다.

- [0100] 상기 막대는 바람직하게 0.5 내지 200mm, 더 바람직하게는 1 내지 100mm, 보다 더 바람직하게는 5 내지 50mm의 외부 직경을 가진다. 막대의 길이는 막대의 길이가 분쇄기의 회전기(rotary vessel)의 길이보다 짧은 한, 특별히 제한되지 않는다. 막대의 크기가 상기 범위 이내이면, 원하는 분쇄력이 얻어져서, 셀룰로오스의 평균 입자 크기는 효율적으로 감소될 수 있다. 막대의 충전율은 상기 언급된 바와 동일하다.
- [0101] 삼차 분쇄에서 사용가능한 분쇄 보조제는 셀룰로오스의 하이드록실기와의 상호작용으로 셀룰로오스에의 흡착을 가속화하는 관점에서, 알코올, 지방족 아미드, 방향족 카르복시산 아미드, 로진 아미드, 지방산의 금속염, 방향족 술폰산의 디알킬 에스테르의 금속염, 페닐포스폰산의 금속염, 인산 에스테르의 금속염, 로진산의 금속염, 지방산 에스테르, 카보하이드라이드, N-치환 우레아, 펠라민 화합물의 염, 우라실 및 폴리에테르를 포함한다. 이 중에서, 생분해성 수지 조성물의 열적 안정성의 관점에서, 알코올, 지방족 아미드, 방향족 카르복시산 아미드, 지방산의 금속염, 페닐포스폰산의 금속염, 인산 에스테르의 금속염, 지방산 에스테르, 및 폴리에테르로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나의 요소가 바람직하다. 셀룰로오스의 분쇄 효율 및 생분해성 수지 성형품의 내충격성을 개선시키는 관점에서 알코올, 지방족 아미드, 지방산의 금속염, 페닐포스폰산의 금속염, 지방산 에스테르 및 폴리에테르로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나의 요소가 더 바람직하다.
- [0102] 분쇄 보조제에서 사용가능한 알코올은 셀룰로오스의 응집을 억제하고 셀룰로오스의 평균 입자 크기를 감소시키는 관점에서, 바람직하게 5 내지 40개의 탄소 원자, 더 바람직하게는 10 내지 30개의 탄소 원자, 보다 더 바람직하게는 14 내지 22개의 탄소 원자를 가지는 선형 또는 분지형 알코올이다. 추가적으로, 셀룰로오스에의 흡착을 가속화하기 위하여 셀룰로오스의 하이드록실기와의 상호작용의 관점에서 상기 알코올은 알데히드기, 카르보닐기, 아미노기, 아미드기, 이미노기, 이미드기, 시아노기, 티올기, 에스테르기 또는 에테르기와 같은 치환기를 가질 수 있다.
- [0103] 상기 알코올은 라우릴 알코올, 미리스틸 알코올, 세틸 알코올, 스테아릴 알코올, 베헤닐 알코올, 세토스테아릴 알코올, 2-옥틸도데칸올 등을 포함한다. 이 중에서, 셀룰로오스의 분쇄 효율 및 생분해성 수지 성형품의 내충격성을 개선시키는 관점에서, 미리스틸 알코올, 스테아릴 알코올, 베헤닐 알코올 등이 바람직하다.
- [0104] 분쇄 보조제에서 사용가능한 지방족 아미드로서, 셀룰로오스에의 흡착을 가속화하기 위하여 셀룰로오스에서 하이드록실기와의 상호작용의 관점에서, 지방족 아미드는 알데히드기, 카르보닐기, 아미노기, 이미노기, 이미드기, 시아노기, 티올기, 에스테르기 또는 에테르기와 같은 치환기를 가질 수 있다.
- [0105] 상기 지방족 아미드 화합물의 구체에는 12-하이드록시스테아르산 모노에탄올아미드, 에틸렌비스 라우르산 아미드, 에틸렌비스 카프르산 아미드, 에틸렌비스 카프릴산 아미드, 메틸렌비스 12-하이드록시스테아르 아미드, 에틸렌비스 12-하이드록시스테아르 아미드, 헥사메틸렌비스 12-하이드록시스테아르 아미드 등을 포함한다. 이 중에서, 셀룰로오스의 분쇄 효율 및 생분해성 수지 성형품의 내충격성을 개선시키는 관점에서, 메틸렌비스 12-하이드록시스테아르 아미드, 에틸렌비스 12-하이드록시스테아르 아미드 또는 헥사메틸렌비스 12-하이드록시스테아르 아미드와 같은 알킬렌비스 하이드록시지방산 아미드가 바람직하고, 에틸렌비스 12-하이드록시스테아르 아미드가 더 바람직하다.
- [0106] 분쇄 보조제에 사용가능한 지방산의 금속염은 셀룰로오스의 응집을 억제하고 셀룰로오스의 평균 입자 크기를 감소시키는 관점에서, 바람직하게 12 내지 24개의 탄소 원자, 더 바람직하게는 14 내지 20개의 탄소 원자를 가지는 지방산의 금속염이 바람직하다. 지방산 부분은 셀룰로오스에의 흡착을 가속화하기 위하여 셀룰로오스에서 하이드록실기와의 상호작용의 관점에서, 알데히드기, 카르보닐기, 아미노기, 아미드기, 이미노기, 이미드기, 시아노기, 티올기, 에스테르기 또는 에테르기와 같은 치환기를 가질 수 있다.
- [0107] 지방산의 상기 금속염은 카프르산, 라우르산, 미리스탄, 팔미트산, 스테아르산, 베헨산 등의 나트륨염, 칼륨염, 칼슘염, 마그네슘염 등을 포함한다. 이 중에서, 셀룰로오스의 분쇄 효율 및 생분해성 수지 성형품의 내충격성을 개선시키는 관점에서, 소듐미리스테이트 및 소듐스테아레이트가 바람직하다.
- [0108] 분쇄 보조제에서 사용가능한 페닐포스폰산의 금속염은 치환기 및 포스폰기 [-PO(OH)₂]를 가질 수 있는 페닐기를 가지는 페닐포스폰산의 금속염이며, 여기에서 페닐기에 있어서 치환기는 1 내지 10개의 탄소 원자를 가지는 알킬기, 알콕시기가 1 내지 10개의 탄소 원자를 가지는 알콕시카르보닐기 등을 포함한다. 페닐포스폰산의 구체에는 비치환 페닐포스폰산, 메틸페닐포스폰산, 에틸페닐포스폰산, 프로필페닐포스폰산, 부틸페닐포스폰산, 디메톡시카르보닐페닐포스폰산, 디에톡시카르보닐페닐포스폰산 등을 포함하고, 비치환 페닐포스폰산이 바람직하다.
- [0109] 페닐포스폰산의 금속염은 리튬, 나트륨, 마그네슘, 알루미늄, 칼륨, 칼슘, 바륨, 구리, 아연, 철, 코발트, 니켈

등을 포함한다. 생분해성 수지 성형품의 내충격성을 개선시키는 관점에서 아연염이 바람직하다.

[0110] 분쇄 보조제에서 사용가능한 지방산 에스테르는 다음의 화학식 (1)로 표현되는 화합물이 바람직하다:

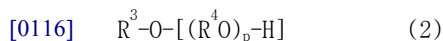


[0112] 여기에서, R^1 및 R^2 는 이에 특별히 제한되지는 않지만, R^1 은 바람직하게 1 내지 50개의 탄소 원자, 더 바람직하게는 1 내지 40개의 탄소 원자, 보다 더 바람직하게는 2 내지 30개의 탄소 원자를 가지는 선형 또는 분지형 알킬기, 알케닐기, 하이드록시알킬기, 또는 알킬 에테르기이고, R^2 는 하이드록실기, 글리세리드로부터 아실옥시기를 제거하여 획득한 잔기 또는 알킬렌옥시기를 포함하는 알킬기, 알케닐기, 에테르기, 알킬 에테르기 또는 알킬기임이 바람직하며, 각각은 생분해성 수지 성형품의 내충격성을 개선시키는 관점에서, 바람직하게 1 내지 50개의 탄소 원자, 더 바람직하게는 1 내지 30개의 탄소 원자, 보다 더 바람직하게는 2 내지 20개의 탄소 원자를 가진다.

[0113] 추가적으로, 지방산 에스테르는 셀룰로오스에의 흡착을 가속화하기 위하여 셀룰로오스에서 하이드록실기와 상호작용의 관점에서, 알데히드기, 카르보닐기,아미노기, 아마이드기, 이미노기, 이미드기, 시아노기, 티올기 또는 에테르기와 같은 치환기를 가질 수 있다.

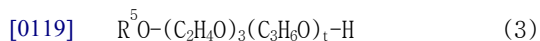
[0114] 상기 지방산 에스테르는 이소프로필 미리스테이트, 옥틸도데실 미리스테이트, 옥틸 팔미테이트, 스테아릴 스테아레이트, 소르비탄 모노올레에이트, 소르비탄 모노스테아레이트, 펜타에리트리톨 모노올레에이트, 펜타에리트리톨 모노스테아레이트, 폴리옥시에틸렌 소르비탄 트리스테아레이트, 12-하이드록시스테아르산 트리글리세리드, 12-하이드록시스테아르산 디글리세리드, 12-하이드록시스테아르산 모노글리세리드, 펜타에리트리톨-모노-12-하이드록시스테아레이트, 펜타에리트리톨-디-12-하이드록시스테아레이트, 펜타에리트리톨-트리-12-하이드록시스테아레이트, 숙신산과 메틸렌 글리콜 모노메틸 에테르 사이에서 형성된 에스테르 화합물 등을 포함한다. 이 중에서, 셀룰로오스의 분쇄 효율과 생분해성 수지 성형품의 내충격성을 개선시키는 관점에서, 12-하이드록시스테아르산 트리글리세리드, 펜타에리트리톨 모노스테아레이트, 펜타에리트리톨-모노-12-하이드록시스테아레이트, 펜타에리트리톨-디-12-하이드록시스테아레이트, 펜타에리트리톨-트리-12-하이드록시스테아레이트, 및 숙신산과 트리에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르 사이에서 형성된 에스테르 화합물로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나의 요소가 바람직하고, 펜타에리트리톨 모노스테아레이트 및 숙신산과 트리에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르 사이에서 형성된 에스테르 화합물이 보다 더 바람직하다.

[0115] 분쇄 보조제에 사용가능한 폴리에테르는 다음의 화학식 (2)로 표현되는 화합물이 바람직하다:



[0117] 여기에서, R^3 , R^4 및 p 는 이에 특별히 제한되지는 않지만, 생분해성 수지 성형품의 내충격성을 개선시키는 관점에서, R^3 은 바람직하게 수소 원자, 또는 1 내지 50개의 탄소 원자를 가지는 알킬기 또는 알케닐기이고, R^4 는 바람직하게 2 내지 4개의 탄소 원자를 가지는 알킬렌기, 더 바람직하게는 에틸렌기 또는 프로필렌기이다. 추가적으로, p 는 추가되는 평균 몰 수이고, 바람직하게 2 내지 400의 수, 더 바람직하게는 5 내지 200의 수, 보다 더 바람직하게는 5 내지 150의 수이다.

[0118] 화학식 (2)의 화합물의 구체예는 다음의 화학식 (3)으로 표현되는 화합물이 바람직하다:



[0120] 여기에서, R^5 는 수소 원자, 또는 1 내지 22개의 탄소 원자를 가지는 알킬기이고; 셀룰로오스의 분쇄 효율 및 생분해성 수지 성형품의 내충격성을 개선시키는 관점에서, s 및 t 각각은 에틸렌 옥사이드(EO) 및 프로필렌 옥사이드(PO)의 추가된 평균 몰 수이며, 상기 몰 수는 독립적으로 0 내지 200의 수, 바람직하게 2 내지 100의 수이고, 이 때 s 및 t 는 $s=0$ 및 $t=0$ 를 모두 만족할 수 없으며, EO 및 PO 모두 함유되는 경우에, 이들 EO 및 PO는 랜덤 또는 블록 형태로 첨가될 수 있다.

[0121] R^5 에서 알킬기는 알킬기는 메틸기, 에틸기, 이소프로필기, 프로필기, 부틸기, t -부틸기, 이소부틸기, 다양한 펜틸기, 다양한 헥실기, 다양한 옥틸기, 다양한 데실기, 다양한 도데실기, 다양한 테트라데실기, 다양한 헥사데실기, 다양한 옥타데실기 등을 포함한다. R^5 는 셀룰로오스의 분쇄 효율 및 생분해성 수지 성형품의 내충격

성을 개선시키는 관점에서, 수소 원자 또는 1 내지 18개의 탄소 원자를 가지는 알킬기가 바람직하다.

[0122] 본 발명에서 사용가능한 폴리에테르는 바람직하게 100 내지 20,000의 범위 이내, 더 바람직하게 400 내지 20,000의 범위 이내의 중량 평균 분자량을 가진다. 중량 평균 분자량은 용매로서 클로로포름을 사용하여 GPC법에 따라 표준 물질로서 폴리스티렌을 사용하여 측정된다.

[0123] 추가적으로, 본 발명에서, 다른 분쇄 보조제는 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위 이내에서, 상기 분쇄 보조제에 부가하여 사용될 수 있다. 다른 분쇄 보조제는 방향족 카르복시산의 아미드, 예를 들어 트리메식산 트리스(*t*-부틸아미드), *m*-크실리렌비스 12-하이드록시스테아르 아미드 및 1,3,5-벤젠트리카르복시산 트리스클로헥실아미드; 로진 아미드, 예를 들어 *p*-크실리렌비스 로진 아미드; 방향족 술폰산의 디알킬 에스테르의 금속염, 예를 들어 디바륨 디메틸 5-술포이소프탈레이트 및 디칼슘 디메틸 5-술포이소프탈레이트; 인산에스테르의 금속염, 예를 들어 소듐-2,2'-메틸렌비스(4,6-디-*t*-부틸페닐) 포스페이트 및 알루미늄 비스(2,2'-메틸렌비스-4,6-디-*t*-부틸페닐 포스페이트); 로진산의 금속염, 예를 들어 포타슘 메틸디하이드로아비에테이트; 카보하이드라지드, 예를 들어 데카메틸렌 디카르보닐 디벤조일 하이드라지드; N-치환 우레아, 예를 들어 크실렌비스 스테아릴우레아; 멜라민 화합물의 염, 예를 들어 멜라민 시아누레이트; 및 우라실, 예를 들어 6-메틸우라실을 포함한다.

[0124] 상기 분쇄 보조제는 단독으로 또는 임의의 비율로 2 종류 이상을 조합하여 사용될 수 있다.

[0125] 본 발명에서, 분쇄 보조제는 삼차 분쇄에 처해지는 셀룰로오스의 100중량부를 기준으로, 바람직하게 0.1 내지 100중량부, 더 바람직하게는 0.5 내지 50중량부, 보다 더 바람직하게는 1 내지 30중량부, 훨씬 더 바람직하게는 2 내지 20중량부의 양으로 첨가된다. 분쇄 보조제가 삼차 분쇄에 처해지는 셀룰로오스의 100중량부를 기준으로, 0.1중량부 이상의 양으로 첨가되면, 셀룰로오스의 평균 입자 크기는 감소될 수 있고, 분쇄 보조제가 100중량부 이하의 양으로 첨가되면, 30 μ m 이하의 평균 입자 크기를 가지는 셀룰로오스가 효율적으로 획득될 수 있다.

[0126] 삼차 분쇄를 위한 처리 시간은 분쇄기의 종류, 분쇄기를 충전하는 매질의 종류, 크기 및 충전율 등에 따라서 적절하게 조정될 수 있다. 처리 시간은 셀룰로오스의 평균 입자 크기를 효율적으로 감소시키는 관점에서, 바람직하게는 0.01 내지 50시간, 더 바람직하게는 0.05 내지 20시간, 보다 더 바람직하게는 0.01 내지 10시간, 훨씬 더 바람직하게는 0.01 내지 5시간, 훨씬 더 바람직하게는 0.10 내지 3.5시간이다. 분쇄 처리 온도는 특별히 이에 제한되는 것은 아니지만, 열분해를 방지하는 관점에서, 바람직하게는 5 $^{\circ}$ C 내지 250 $^{\circ}$ C, 더 바람직하게는 10 $^{\circ}$ C 내지 200 $^{\circ}$ C, 보다 더 바람직하게는 15 $^{\circ}$ C 내지 150 $^{\circ}$ C이다.

[0127] 이렇게 하여, 삼차 분쇄에 따르면, 셀룰로오스 입자 자체의 강한 응집이 억제되는 미세 셀룰로오스 입자가 획득된다. 미세 셀룰로오스 입자는 바람직하게 0.1 내지 30 μ m, 더 바람직하게는 0.1 내지 20 μ m의 평균 입자 크기를 가진다.

[0128] 결정도가 50% 미만인 셀룰로오스는 적절한 굴곡강도 및 굴곡탄성율을 획득하는 관점에서, 생분해성 수지의 100중량부를 기준으로 바람직하게 1중량 이상의 양으로 함유되고, 결정도가 50% 미만인 셀룰로오스는 굴곡강도 또는 굴곡탄성율에서 과도한 증가를 피하는 관점에서 생분해성 수지의 100중량부를 기준으로 바람직하게 350중량부 이하의 양으로 함유된다. 결정도가 50% 미만인 셀룰로오스는 생분해성 수지 성형품의 가요성 및 내충격성의 관점에서 생분해성 수지의 100중량부를 기준으로 바람직하게 1 내지 300중량부, 더 바람직하게는 5 내지 100중량부, 보다 더 바람직하게는 5 내지 50중량부의 양으로 함유된다. 다시 말해, 결정도가 50% 미만인 셀룰로오스는 생분해성 수지 성형품의 굴곡강도, 굴곡탄성율, 가요성 및 내충격성을 만족시키는 관점에서, 생분해성 수지의 100중량부를 기준으로 바람직하게 1 내지 300중량부, 더 바람직하게는 5 내지 100중량부, 보다 더 바람직하게는 5 내지 50중량부의 양으로 함유된다.

[0129] 본 발명의 생분해성 수지 조성물은, 생분해성 수지 및 상기 언급된 결정도가 50% 미만인 셀룰로오스에 추가하여, 가소제, 유기 결정 핵제, 무기 충전제, 내연제, 가수분해 억제제 등을 적절하게 추가적으로 함유할 수 있다.

[0130] [가소제]

[0131] 본 발명의 생분해성 수지 조성물에 함유되는 결정도가 50% 미만인 셀룰로오스는 통상적인 생분해성 수지 조성물에 사용가능한 셀룰로오스와 비교하여 현저하게 감소된 결정도를 가진다. 이 이유에 대하여, 셀룰로오스는 단독으로 가소제 유사 역할을 하지만, 본 발명의 생분해성 수지 조성물은 생분해성 수지 조성물의 강도 및 가요성, 및 내충격성의 추가적인 개선의 관점에서, 가소제를 함유하는 것이 바람직하다.

[0132] 가소제는 특별히 이에 제한되는 것은 아니지만, 공지된 화합물을 포함한다. 가소제는 하나의 분자 내에 2개 이

상의 에스테르기를 가지는 에스테르 화합물을 함유하는 것이 바람직하고, 여기에서 에스테르를 구성하는 적어도 하나의 알코올 성분은 생분해성 수지 조성물의 강도 및 가요성 모두를 만족시키는 관점에서, 평균 0.5 내지 5몰의 양으로 하나의 하이드록실기 당 2 내지 3개의 탄소 원자를 가지는 알킬렌 옥사이드와 알코올의 알킬렌 옥사이드 부가체이다.

[0133] 가소제가 상기 에스테르 화합물을 함유할 때, 생분해성 수지 조성물의 내열성, 생분해성 수지와 결정도가 50% 미만인 셀룰로오스와의 호환성이 유리하다. 이 이유에서, 내블리딩성(bleeding resistance)이 개선되고, 동시에 생분해성 수지를 유연하게 만드는 효과 또한 개선된다. 그러므로, 이 생분해성 수지를 유연하게 만드는 것에 있어서의 개선으로, 생분해성 수지가 결정화될 때 성장율이 또한 개선된다는 것이 고려된다. 결과적으로, 낮은 금형 온도에서조차도 생분해성 수지가 가요성을 유지하므로, 생분해성 수지의 결정화는 보다 짧은 금형 체류 시간과 함께 진행하여, 우수한 성형성을 나타내는 것으로 고려된다. 추가적으로 결정도가 50% 미만인 셀룰로오스와의 호환성을 개선시킨 결과, 우수한 강도와 가요성 모두를 만족시키는 생분해성 수지 조성물은 이와 상호작용으로 획득될 수 있는 것으로 고려된다.

[0134] 에스테르 화합물은 알코올 성분과 카르복시산 성분의 중축합으로 획득된다.

[0135] 알코올 성분은 특별히 이에 제한되지는 않지만, 1가알코올, 다가알코올 등을 함유할 수 있다. 이 중에서, 생분해성 수지, 가소화 효율 및 내휘발성(volatility-resistance)과의 호환성의 관점에서, 2 또는 3개의 탄소 원자를 가지는 알킬렌옥시기와 함께 알코올의 알킬렌 옥사이드 부가체는 평균 몰 수에서 알코올의 하나의 하이드록실기 당 바람직하게는 0.5 내지 5몰, 더 바람직하게는 1 내지 4몰, 보다 더 바람직하게는 2 내지 3몰의 양이다. 2 또는 3개의 탄소 원자를 가지는 알킬렌옥시기의 평균 몰 수가 0.5몰 이상이면, 알코올 성분은 충분한 가소성을 가지는 생분해성 수지를 제공할 수 있고, 알킬렌옥시기의 평균 몰수가 5몰 이하이면, 내블리딩의 효과가 유리하게 된다. 2 또는 3개의 탄소 원자를 가지는 알킬렌옥시기는 가소화 효율의 관점에서, 바람직하게 에틸렌옥시기이다.

[0136] 추가적으로, 에스테르기에 결합된 알킬렌옥시기 이외의 작용기는 호환성의 관점에서, 1차알코올의 경우에, 바람직하게 1 내지 8개의 탄소 원자, 더 바람직하게는 1 내지 6개의 탄소 원자, 보다 더 바람직하게는 1 내지 4개의 탄소 원자, 훨씬 더 바람직하게는 1 내지 2개의 탄소 원자를 가지는 탄화수소기임이 바람직하다. 에스테르기에 결합된 알킬렌옥시기 이외의 작용기는 호환성의 관점에서, 다가알코올의 경우에, 바람직하게 1 내지 8개의 탄소 원자, 더 바람직하게는 1 내지 6개의 탄소 원자, 보다 더 바람직하게는 1 내지 4개의 탄소 원자를 가지는 탄화수소기임이 바람직하다.

[0137] 상기 에스테르기를 구성하는 각각의 알코올은 독립적이다. 알코올 성분에 함유되는 적어도 하나의 알코올은 상기 알킬렌 옥사이드 부가체임이 바람직하고, 모든 알코올은 상기 알킬렌 옥사이드 부가체임이 더 바람직하며, 모든 알코올은 동일한 종류의 상기 알킬렌 옥사이드 부가체임이 보다 더 바람직하다.

[0138] 추가적으로, 알코올 성분은 내휘발성의 관점에서 방향족 알코올을 함유할 수 있다. 방향족 알코올은 탄소 원자의 동일한 수를 가지는 지방족 알코올과 비교하여 생분해성 수지와와의 보다 우수한 호환성을 가지므로, 방향족 알코올은 내블리딩성을 유지하면서 분자량을 증가시킬 수 있다. 방향족 알코올은 벤질알코올 등을 포함한다. 에스테르 화합물에 함유된 2개 이상의 에스테르기 중에서, 바람직하게 0을 초과하고 1.5 이하의 에스테르기, 더 바람직하게는 0을 초과하고 1.2 이하의 에스테르기, 보다 더 바람직하게는 0을 초과하고 1 이하의 에스테르기가 방향족 알코올로 구성되는 것이 바람직하다.

[0139] 카르복시산 성분에 함유되는 카르복시산 화합물은 이에 특별히 제한되는 것은 아니지만, 공지된 카르복시산, 이의 무수물, 및 상기 산의 알킬(1 내지 3개의 탄소 원자) 에스테르 등을 포함한다. 여기에서, 카르복시산, 이의 무수물, 및 상기 산의 알킬 에스테르는 본원에서 카르복시산 화합물로서 총괄적으로 지칭된다.

[0140] 알코올 성분 및 카르복시산 성분의 중축합은 공지된 방법에 따라서 실행될 수 있다.

[0141] 예를 들어, 본 발명에서 사용가능한 가소제가 폴리카르복시산 에테르 에스테르인 경우에, 의도된 생성물은 3 내지 5개의 탄소 원자를 가지는 포화된 2염기산 또는 이의 무수물과 폴리알킬렌 글리콜 모노알킬 에테르를 직접 반응시킴으로써, 또는 3 내지 5개의 탄소 원자를 가지는 포화된 2염기산의 저급 알킬 에스테르와 폴리알킬렌 글리콜 모노알킬 에테르 사이의 에스테르교환반응을 실행함으로써 획득되고, 각각은 파라톨루엔술폰산 모노하이드레이트 또는 황산과 같은 산 촉매, 또는 디부틸틴 옥사이드와 같은 금속 촉매의 존재 시 일어난다. 구체적으로, 예를 들어 폴리에틸렌 글리콜 모노알킬 에테르/포화 2염기산/파라톨루엔술폰산 모노하이드레이트의 비(몰비)가 2~4 / 1 / 0.001~0.05이도록 촉매로서 폴리에틸렌 글리콜 모노알킬 에테르, 포화 2염기산, 및 파라톨루엔술폰산

모노하이드레이트와 함께 반응조를 공급하고 혼합물을 톨루엔과 같은 용매의 존재 또는 부재시 정상 압력 또는 감압 하에서 100℃ 내지 130℃의 온도에서 탈수시킴으로써 의도된 생성물이 획득될 수 있다. 용매없이 감압 하에서 반응을 실행하는 방법이 바람직하다.

[0142] 추가적으로, 본 발명에 사용가능한 가소제가 다가알코올로부터의 에스테르인 경우에, 예를 들어 2 내지 3개의 탄소 원자를 가지는 알킬렌 옥사이드는 알칼리 금속 촉매의 존재시 120℃ 내지 160℃의 온도에서 오토클레이브를 사용하여 글리세롤 1몰 당 3 내지 9몰의 양으로 글리세롤에 첨가된다. 이렇게 획득된 글리세롤 알킬렌 옥사이드 부가체의 1몰에 110℃에서 아세트산 무수물의 액적 3몰을 첨가하고, 액적 첨가가 끝난 후 2시간 동안 110℃에서 상기 혼합물을 숙성시켜서 상기 화합물을 아세틸화시킨다. 의도된 생성물은 상기 반응 생성물을 감압 하에서 증기 증류를 하고, 증류하여 아세트산 및 함유된 반응하지 않은 아세트산 무수물을 제거함으로써 획득될 수 있다.

[0143] 추가적으로, 본 발명에서 사용가능한 가소제가 하이드록시카르복시산 에테르로부터의 에스테르일 때, 알칼리 금속 촉매의 존재시 120℃ 내지 160℃의 온도에서 오토클레이브를 사용하여 2 내지 3개의 탄소 원자를 가지는 알킬렌 옥사이드가 하이드록시카르복시산의 1몰 당 2 내지 5몰의 양으로 락트산과 같은 하이드록시카르복시산에 첨가된다. 이렇게 획득된 락트산 알킬렌 옥사이드 부가체의 1몰에 110℃에서 아세트산 무수물의 액적 1몰을 첨가하고, 액적 첨가가 끝난 후 2시간 동안 110℃에서 상기 혼합물을 숙성시켜서 상기 화합물을 아세틸화시킨다. 상기 반응 생성물을 감압 하에서 증기 증류를 하고, 증류하여 아세트산 및 함유된 반응하지 않은 아세트산 무수물을 제거한다. 그 다음에, 결과의 생성물/폴리알킬렌 글리콜 모노알킬 에테르/과라톨루엔술포산 모노하이드레이트(촉매)의 비(몰비)가 1 / 1~2 / 0.001~0.05가 되도록 반응조 내로 재료들을 충전시키고, 상기 혼합물을 톨루엔과 같은 용매의 존재 또는 부재시 정상 압력 또는 감압 하에서 100℃ 내지 130℃의 온도에서 탈수시킴으로써 의도된 생성물이 획득될 수 있다.

[0144] 이렇게 하여, 가소제로서 사용가능한 에스테르 화합물이 획득된다. 본 발명에서, 생분해성 수지 조성물의 강도 및 가요성 모두를 만족시키고, 성형성, 가소성 및 내블리딩성을 가지는 관점에서, 숙신산 또는 아디프산과 폴리에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르 사이에 형성된 에스테르 화합물, 및 아세트산과 글리세롤 또는 에틸렌 글리콜의 에틸렌 옥사이드 부가체 사이에 형성된 에스테르 화합물로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나의 요소가 바람직하고, 숙신산 또는 아디프산과 폴리에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르 사이에 형성된 에스테르 화합물이 더 바람직하다.

[0145] 추가적으로, 생분해성 수지 조성물의 강도 및 가요성 모두를 만족시키고, 생분해성 수지 조성물의 우수한 성형성 및 내충격성을 가지는 관점에서, 아세트산과 평균적으로 3 내지 9몰의 양으로 에틸렌 옥사이드(하나의 하이드록실기 당 1 내지 3몰)와의 글리세롤의 부가체 사이에 형성된 에스테르 화합물과 같은 다가알코올의 알킬 에테르로부터의 에스테르, 아세트산과 평균적으로 4 내지 12몰의 양으로 프로필렌 옥사이드(하나의 하이드록실기 당 1 내지 3몰)와의 디글리세롤의 부가체 사이에 형성된 에스테르 화합물, 및 아세트산과 평균적으로 4 내지 9몰의 양으로 에틸렌 옥사이드(하나의 하이드록실기 당 1 내지 3몰)와의 폴리에틸렌 글리콜의 부가체 사이에 형성된 에스테르 화합물; 및 폴리카르복시산과 평균적으로 2 내지 4몰의 양으로 에틸렌 옥사이드와의 폴리에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르의 부가체 사이에 형성된 에스테르 화합물과 같은 폴리에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르 사이에 형성된 에스테르 화합물, 아디프산과 평균적으로 2 내지 3몰의 양으로 에틸렌 옥사이드와의 폴리에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르의 부가체 사이에 형성된 에스테르 화합물, 및 1,3,6-헥산트리카르복시산과 평균적으로 2 내지 3몰의 양으로 에틸렌 옥사이드와의 폴리에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르의 부가체 사이에 형성된 에스테르 화합물이 더 바람직하다.

[0146] 생분해성 수지 조성물의 강도 및 가요성 모두를 만족시키고 생분해성 수지 조성물의 성형성 및 내충격성을 가지며 가소제의 우수한 내블리딩성을 가지는 관점에서, 아세트산과 평균적으로 3 내지 6몰의 양으로 에틸렌 옥사이드(하나의 하이드록실기 당 1 내지 2몰)와의 글리세롤의 부가체 사이에 형성된 에스테르 화합물, 아세트산과 평균적으로 4 내지 6몰의 양으로 에틸렌 옥사이드와의 폴리에틸렌 글리콜의 부가체 사이에 형성된 에스테르 화합물, 숙신산과 평균적으로 2 내지 3몰의 양으로 에틸렌 옥사이드와의 폴리에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르의 부가체 사이에 형성된 에스테르 화합물, 아디프산과 디에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르 사이에 형성된 에스테르 화합물, 1,3,6-헥산트리카르복시산과 디에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르 사이에 형성된 에스테르 화합물이 보다 더 바람직하다. 생분해성 수지 조성물의 강도 및 가요성 모두를 만족시키고 생분해성 수지 조성물의 우수한 성형성 및 내충격성을 가지며 가소제의 우수한 내블리딩성, 내휘발성, 및 자극성 냄새에 대한 내성을 가지는 관점에서 숙신산과 트리에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르 사이에 형성된 에스테르 화합물이 훨씬 더 바람직하다.

- [0147] 추가적으로, 내휘발성의 관점에서 아디프산과 디에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르/벤질 알코올 혼합물 사이에 형성된 에스테르 화합물(중량비: 1/1)이 바람직하다.
- [0148] 여기에서, 상기 에스테르 화합물은 가소제로서의 기능을 충분히 나타내는 관점에서 에스테르교환반응과 관련된 모든 기가 반응한 포화된 에스테르임이 바람직하다.
- [0149] 상기 에스테르 화합물은 생분해성 수지 조성물의 강도와 가요성 모두를 만족시키고 생분해성 수지 조성물의 내블리딩성 및 내휘발성을 가지는 관점에서 바람직하게 250 내지 700, 더 바람직하게는 300 내지 600, 보다 더 바람직하게는 350 내지 550, 훨씬 더 바람직하게는 400 내지 500의 평균분자량을 가진다. 여기에서, 평균분자량은 JIS K0070에 규정된 방법에 따라서 비누화값을 획득하고, 다음의 식에 따라서 평균분자량을 계산함으로써 얻을 수 있다:

$$\text{평균 분자량} = 56,108 \times \frac{\text{에스테르기의 수}}{\text{비누화값}}$$

- [0150]
- [0151] 가소제는 상기 에스테르 화합물 이외에, 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위에서 다른 가소제를 적절하게 함유할 수 있다. 상기 에스테르 화합물은 특별히 이에 제한되지는 않지만, 생분해성 수지 조성물의 강도 및 가요성 모두를 만족시키고 내블리딩성을 가지는 관점에서 바람직하게 가소제의 60중량% 이상, 더 바람직하게는 70중량% 이상, 보다 더 바람직하게는 90중량% 이상, 훨씬 더 바람직하게는 실질적으로 100중량%의 양으로 함유된다.
- [0152] 가소제는 생분해성 수지 조성물의 강도 및 가요성을 모두 만족시키고 내충격성을 획득하는 관점에서 생분해성 수지의 100중량부를 기준으로, 바람직하게 5 내지 50중량부, 더 바람직하게는 7 내지 30중량부, 보다 더 바람직하게는 8 내지 30중량부, 훨씬 더 바람직하게는 8 내지 20중량부의 양으로 함유된다.

[0153] [유기 결정 핵제]

- [0154] 유기 결정 핵제는 지방산 모노아미드, 지방산 비스아미드, 방향족 카르복시산 아미드, 및 로진 아미드와 같은 아미드; 하이드록시지방산 에스테르; 방향족 술폰산의 디알킬 에스테르의 금속염과 같은 금속염, 페닐포스포산의 금속염, 인산에스테르의 금속염, 및 로진산의 금속염; 카보하이드라지드; N-치환 우레아; 유기 안료 등을 포함한다. 생분해성 수지 조성물의 강도 및 가요성 모두를 만족시키고 성형성, 내열성 및 내충격성을 가지며 유기 결정 핵제의 내블루밍(anti-blooming) 특성을 가지는 관점에서 하나의 분자 내에 하이드록실기 및 아미드기를 가지는 화합물, 및 하이드록시지방산 에스테르로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나의 화합물이 바람직하고, 페닐포스포산의 금속염과 상기 열거된 화합물 중 적어도 하나의 조합된 사용이 더 바람직하며, 하나의 분자 내에 하이드록실기와 아미드기를 가지는 화합물과 페닐포스포산의 금속염의 조합된 사용이 보다 더 바람직하다.
- [0155] 하나의 분자 내에 하이드록실기 및 아미드기를 가지는 화합물의 구체예는 12-하이드록시스테아르산 모노에탄올 아미드와 같은 하이드록시지방산 모노아미드; 메틸렌비스 12-하이드록시스테아르산 아미드, 에틸렌비스 12-하이드록시스테아르산 아미드 및 헥사메틸렌비스 12-하이드록시스테아르산 아미드와 같은 하이드록시지방산 비스아미드; 등을 포함한다. 이 중에서, 생분해성 수지와와의 호환성을 개선시키고 생분해성 수지 조성물의 강도 및 가요성 모두의 만족을 성취하는 관점에서 2개 이상의 하이드록실기 및 2개 이상의 아미드기를 가지는 지방산 비스아미드가 바람직하다. 생분해성 수지 조성물의 성형성, 내열성 및 내충격성, 및 내블루밍 특성의 관점에서 메틸렌비스 12-하이드록시스테아르 아미드, 에틸렌비스 12-하이드록시스테아르 아미드 및 헥사메틸렌비스 12-하이드록시스테아르 아미드와 같은 알킬렌비스 하이드록시 스테아르 아미드가 더 바람직하고, 에틸렌비스 12-하이드록시스테아르 아미드가 보다 더 바람직하다.
- [0156] 하나의 분자 내에 하이드록시기 및 아미드기를 가지는 화합물은 혼련시 유기 결정 핵제의 분산성을 개선시키고 생분해성 수지 조성물의 결정화 속도를 개선시키는 관점에서 바람직하게 65℃ 이상, 더 바람직하게는 70℃ 내지 220℃, 보다 더 바람직하게는 80℃ 내지 190℃의 용융점을 가진다.
- [0157] 하이드록시지방산 에스테르의 구체예는 12-하이드록시스테아르산 트리글리세리드, 12-하이드록시스테아르산 디글리세리드, 12-하이드록시스테아르산 모노글리세리드, 펜타에리트리톨-모노-12-하이드록시스테아레이트, 펜타에리트리톨-디-12-하이드록시스테아레이트 및 펜타에리트리톨-트리-12-하이드록시스테아레이트와 같은 하이드록시지방산 에스테르를 포함한다. 생분해성 수지 조성물의 강도 및 가요성 모두를 만족시키고 성형성, 내열성 및 내충격성을 가지며 유기 결정 핵제의 내블루밍 특성을 가지는 관점에서, 12-하이드록시스테아르산 트리글리세리

드가 바람직하다.

- [0158] 페닐포스폰산의 금속염으로서, 상기 분쇄 보조제의 예로서 열거된 것과 동일한 것이 예시된다.
- [0159] 본 발명에서, 유기 결정 핵제로서, 하나의 분자에 하이드록실기와 아미드기를 가지는 화합물과 하이드록시지방산 에스테르로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나의 화합물이 페닐포스폰산의 금속염과 함께 사용되는 경우에, 이들 화합물의 비율은 하나의 분자에 하이드록실기와 아미드기를 가지는 화합물과 하이드록시지방산 에스테르로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나의 화합물 / 페닐포스폰산의 금속염(중량비)이 본 발명의 효과를 나타내는 관점에서 바람직하게는 20/80 내지 80/20, 더 바람직하게는 30/70 내지 70/30, 보다 더 바람직하게는 40/60 내지 60/40이다.
- [0160] 유기 금속 핵제는 생분해성 수지 조성물의 강도 및 가요성 모두를 만족시키고 내충격성을 획득하는 관점에서 생분해성 수지의 100중량부를 기준으로 바람직하게 0.05 내지 5중량부, 더 바람직하게는 0.10 내지 3중량부, 보다 더 바람직하게는 0.20 내지 2중량부, 훨씬 더 바람직하게는 0.20 내지 1중량부의 양으로 함유된다.
- [0161] 무기 충전제는 탈크, 카올린, 마이카 및 몬모틸로나이트와 같은 규산염; 실리카, 마그네슘 옥사이드 및 알루미늄 하이드록사이드와 같은 무기 화합물; 유리 섬유, 탄소 섬유, 흑연 섬유 및 규회석과 같은 섬유성 무기 충전제; 등을 포함한다. 무기 충전제는 유리한 분산성을 획득하는 관점에서 바람직하게는 0.1 내지 20 μ m, 더 바람직하게는 0.1 내지 10 μ m의 평균 입자 크기를 가진다. 무기 충전제 중에서, 생분해성 수지 성형품의 성형성 및 내열성의 관점에서 규산염이 바람직하고, 탈크 또는 마이카가 더 바람직하며, 탈크가 보다 더 바람직하다. 추가적으로, 생분해성 수지 조성물의 강도 및 가요성 모두를 만족시키고 성형성 및 투명성을 가지는 관점에서 실리카가 바람직하다.
- [0162] 무기 충전제의 평균 입자 크기는 회절 및 산란법에 따라 부피 중간(volume-median) 입자 크기를 측정하여 획득될 수 있다. 예를 들어, 상업적으로 입수가 가능한 장치는 Coulter로부터 상업적으로 입수가 가능한 레이저 회절 및 산란 입자 크기 분석기 LS230 등을 포함한다.
- [0163] 무기 충전제는 생분해성 수지 조성물의 강도 및 가요성 모두를 만족시키고 충분한 내열성 및 내충격성을 획득하는 관점에서 생분해성 수지의 100중량부를 기준으로 바람직하게는 1 내지 200중량부, 더 바람직하게는 3 내지 50중량부, 보다 더 바람직하게는 5 내지 40중량부의 양으로 함유된다.
- [0164] 내연제로서, 인을 함유하는 내연제, 및 알루미늄 하이드록사이드 및 마그네슘 하이드록사이드와 같은 비할로겐 함유 내연제와 같은 임의의 공지의 내연제가 사용될 수 있다. 내연제는 내연제의 효과를 관찰하면서 결정되는 양으로 함유된다. 내연제는 유리한 내연제 효과를 얻고 처리 시 유동성 및 성형품의 강도 또는 내충격성이 낮아지는 것을 억제하는 관점에서 생분해성 수지의 100중량부를 기준으로 바람직하게는 10 내지 60중량부, 더 바람직하게는 15 내지 55중량부의 양으로 함유된다.
- [0165] 가수분해 억제제는 폴리카르보디이미드 화합물 및 모노카르보디이미드 화합물과 같은 카르보디이미드 화합물을 포함한다. 생분해성 수지 조성물의 강도 및 가요성 모두를 만족시키고 성형성을 가지는 관점에서 폴리카르보디이미드 화합물이 바람직하고, 생분해성 수지 조성물의 내열성 및 내충격성, 및 유기 결정 핵제의 내블루밍 특성의 관점에서 모노카르보디이미드 화합물이 바람직하다.
- [0166] 폴리카르보디이미드 화합물은 폴리(4,4'-디페닐메탄카르보디이미드), 폴리(4,4'-디사이클로헥실메탄카르보디이미드), 폴리(1,3,5-트리아소프로필벤젠)폴리카르보디이미드, 폴리(1,3,5-트리아소프로필벤젠 및 1,5-디이소프로필벤젠)폴리카르보디이미드 등을 포함한다. 모노카르보디이미드 화합물은 N,N'-디-2,6-디이소프로필페닐카르보디이미드 등을 포함한다.
- [0167] 생분해성 수지 조성물의 성형성, 내열성 및 내충격성 및 유기 결정 핵제의 내블루밍 특성을 만족시키기 위하여, 상기 카르보디이미드 화합물은 단독으로 또는 2 종류 이상의 조합으로 사용될 수 있다. 추가적으로, 각각 폴리(4,4'-디사이클로헥실메탄카르보디이미드)로서, Carbodilite LA-I(Nisshin Boseki에서 상업적으로 입수가 가능)이 구매하여 사용될 수 있고; 폴리(1,3,5-트리아소프로필벤젠)폴리카르보디이미드 및 폴리(1,3,5-트리아소프로필벤젠 및 1,5-디이소프로필벤젠)폴리카르보디이미드로서, Stabaxol P 및 Stabaxol P-100(Rhein Chemie에서 상업적으로 입수가 가능)이 구매하여 사용될 수 있으며; N,N'-디-2,6-디이소프로필페닐카르보디이미드로서 Stabaxol 1 및 Stabaxol 1-LF(Rhein Chemie에서 상업적으로 입수가 가능)가 구매하여 사용될 수 있다.
- [0168] 가수분해 억제제는 생분해성 수지 조성물의 성형성의 관점에서 생분해성 수지의 100중량부를 기준으로 바람직하게는 0.05 내지 3중량부, 더 바람직하게는 0.10 내지 2중량부, 보다 더 바람직하게는 0.20 내지 1중량부의 양으로

로 함유된다.

- [0169] 추가적으로, 본 발명의 생분해성 수지 조성물은 상기 성분 이외에, 지연 페놀(hindered phenol) 또는 아인산염과 같은 항산화제, 또는 탄화수소계 왁스와 같은 윤활제 또는 음이온 계면활성제와 같은 다른 성분을 더 함유할 수 있다. 항산화제 및 윤활제 각각은 생분해성 수지의 100중량부를 기준으로 바람직하게 0.05 내지 3중량부, 더 바람직하게는 0.10 내지 2중량부의 양으로 함유된다.
- [0170] 또한, 본 발명의 생분해성 수지 조성물은 상기 성분 이외에, 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위 내에서, 대전방지제, 방담제(anti-clouding agent), 광안정제, 자외선 흡수제, 안료, 백분병 방지제(mildewproof agent), 살균제, 또는 발포제와 같은 다른 성분을 함유할 수 있다.
- [0171] 본 발명의 생분해성 수지 조성물은 상기 조성물이 생분해성 수지와 결정도가 50% 미만인 셀룰로오스를 함유하는 특별한 제한없이 제조될 수 있다. 결정도가 50% 미만인 셀룰로오스와 생분해성 수지를 혼합할 때, 예를 들어, 결정도가 50% 미만이고, 사전에 소정의 입자 크기를 가지는 셀룰로오스를 혼련하는 단계를 포함하여 이축 압출기 또는 용융혼합기(melting mixer)를 이용하여 화합물 혼합물을 생분해성 수지로 제조하는 방법이 이용될 수 있다. 이 방법에서, 압출기에 결정도가 50% 미만인 셀룰로오스를 공급할 때, 먼저 생분해성 수지 단독으로 용융되고, 그 후에 결정도가 50% 미만인 셀룰로오스가 사이드 피드(side feed) 등을 이용하여 이축압출기의 중간으로부터 공급된다.
- [0172] 본 발명의 생분해성 수지 조성물은 유리한 가공성을 가지고, 상기 조성물은 낮은 온도, 예를 들어 200℃ 이하의 온도에서 처리될 수 있으므로, 가소제가 사용될 때 조차도 가소제의 분해가 일어날 가능성이 더 적다는 이점이 있고, 이에 의하여 상기 조성물은 다양한 적용으로 사용될 수 있는 필름 또는 시트로 성형될 수 있다.
- [0173] <생분해성 수지 성형품 및 성형품을 생산하는 방법>
- [0174] 본 발명의 생분해성 수지 성형품은 본 발명의 생분해성 수지 조성물을 성형함으로써 획득된다. 구체적으로, 예를 들어, 폴리락트산 수지 및 결정도가 50% 미만인 셀룰로오스를 압출기 등을 이용하여 용융할 때, 가소제, 유기 결정 핵제, 무기 충전제 등을 이와 함께 혼합하고, 필요에 따라, 획득된 용융된 혼합물을 사출성형기 등을 가진 금형 내에 채워 성형한다. 용융 시 생분해성 수지의 가소성을 가속화시키기 위하여, 초임계 기체의 존재시 용융하면서 혼합을 실행할 수 있다.
- [0175] 본 발명의 생분해성 수지 성형품은 결정도가 50% 미만인 셀룰로오스를 함유하면서 강도 및 가요성 모두를 만족시킬 수 있다.
- [0176] 본 발명의 생분해성 수지 성형품을 생산하는 바람직한 방법은 생분해성 수지와 결정도가 50% 미만인 셀룰로오스를 함유하는 생분해성 수지 조성물을 용융혼련(melt-kneading)하는 단계(이하 단계 (1)이라 지칭함); 단계 (1)에서 획득된 용융된 혼합물을 110℃ 이하의 온도에서 금형에 충전하는 단계(이하 단계 (2)라 지칭함)를 포함하는 방법이다.
- [0177] 단계 (1)의 구체예는 예를 들어, 생분해성 수지와 결정도가 50% 미만인 셀룰로오스를 160℃ 내지 250℃의 온도에서 용융혼련기 등으로 용융혼련하는 단계를 포함한다. 용융혼련기는 특별히 제한되지 않지만, 예를 들어 이축 압출기 등이 있다. 또한, 용융혼련 온도는 생분해성 수지 조성물의 성형성 및 분해 역제의 관점에서 바람직하게는 160℃ 내지 250℃, 더 바람직하게는 165℃ 내지 230℃, 보다 더 바람직하게는 170℃ 내지 210℃이다.
- [0178] 본 발명에서, 단계 (1) 후에 용융된 혼합물을 비정질 상태(즉, 광각 X선 회절법으로 측정된 결정도가 1% 이하인 상태)로 냉각하고, 그 후에 단계 (2)를 실행하는 단계를 포함하는 방법, 또는 단계 (1) 후에 용융된 혼합물을 냉각하고, 그 후에 단계 (2)를 즉시 실행하는 단계를 포함하는 방법이 바람직하다. 단계 (1) 후에 용융된 혼합물을 냉각하고, 그 후에 단계 (2)를 즉시 실행하는 단계를 포함하는 방법이 결정화 속도를 개선시키는 효과를 나타내는 관점에서 더 바람직하다.
- [0179] 단계 (2)의 구체예는 예를 들어, 생분해성 수지 조성물을 110℃ 이하의 온도에서 금형에 충전하여 사출성형기 등으로 성형하는 단계 등을 포함한다. 단계 (2)에서 금형 온도는 결정화 속도 및 작동성을 개선시키는 관점에서 바람직하게 110℃ 이하, 더 바람직하게는 90℃ 이하, 보다 더 바람직하게는 80℃ 이하이다. 또한, 금형 온도는 바람직하게 30℃ 이상, 더 바람직하게는 40℃ 이상, 보다 더 바람직하게는 60℃ 이상이다. 이들 관점에서, 금형 온도는 바람직하게 30℃ 내지 110℃, 더 바람직하게는 40℃ 내지 90℃, 보다 더 바람직하게는 60℃ 내지 80℃이다.
- [0180] 단계 (2)에서 금형 내의 반응 시간은 60% 이상의 상대적인 결정도를 이루고 생산성을 개선하는 관점에서 바람직

하계 5 내지 60초, 더 바람직하게는 8 내지 50초, 보다 더 바람직하게는 10 내지 45초이다. 여기에서, 본원에 사용된 용어 "상대적인 결정도"는 다음의 식에 따라서 표현되는 결정도를 지칭한다:

[0181] 상대적인 결정도 (%) = $\{(\Delta H_m - \Delta H_{cc})/\Delta H_m \times 100\}$

[0182] 구체적으로, 상대적인 결정도는 DSC 장치(Diamond DSC, Perkin-Elmer에서 상업적으로 입수가 가능함)로 ΔH_{cc} 를 이용하여 획득될 수 있고, 이는 제1실행에서 관찰된 폴리락트산 수지의 냉결정화 엔탈피와 제2실행에서 관찰된 용융 결정화 엔탈피인 ΔH_m 의 절대값이며, 여기에서 제1실행은 20°C/분의 가열 속도로 20°C에서 200°C로의 가열 단계, 5분 동안 200°C를 유지하는 단계, -20°C/분의 냉각 속도로 200°C에서 20°C로 냉각하는 단계, 1분 동안 20°C를 유지하는 단계를 포함하고, 제2실행은 제1실행 후에 20°C/분의 가열 속도로 20°C에서 200°C로의 가열 단계를 포함한다.

[0183] 실시예

[0184] 다음의 실시예는 본 발명의 구체예를 기술하고 설명한다. 실시예들은 단지 설명 목적으로 주어진 것이고 본 발명의 제한으로서 해석되어서는 안 된다.

[0185] [폴리락트산 수지의 용융점]

[0186] 폴리락트산 수지의 용융점은 JIS-K7121에 규정된 시차주사 열량측정법(differential scanning calorimetry)을 측정하는 가열방법에 따라서 용융 결정화의 흡열성 피크 온도로부터 DSC 장치(Diamond DSC, Perkin-Elmer에서 상업적으로 입수가 가능함)를 이용하여 획득된다. 용융점의 측정은 10°C/분의 가열 속도로 20°C에서 250°C로 샘플을 가열하면서 이루어진다.

[0187] [폴리락트산 수지의 유리 전이 온도]

[0188] 폴리락트산 수지의 유리 전이 온도는 DMS 장치(DMS 6100, Seiko Instruments Inc.에서 상업적으로 입수가 가능함)를 사용하여 동적 점탄성에서 손실 탄성율(loss modulus, E")의 피크 온도로부터 얻어지는 값이다. 동적 점탄성 측정은 2°C/분의 가열 속도로 -100°C에서 150°C로 샘플을 가열함으로써 이루어진다.

[0189] [함유된 수분의 양이 조정된 셀룰로오스 함유 원재료의 평균 입자 크기]

[0190] $X_{\mu m}$ 및 $0.9X_{\mu m}$ 의 체구멍을 가지는 체가 제공되고, 50g의 샘플을 체에 놓고 체질하여 분급한다. 이때, $X_{\mu m}$ 의 체구멍을 가지는 체는 통과하지만 $0.9X_{\mu m}$ 의 체구멍을 가지는 체는 통과하지 않는 셀룰로오스의 중량이 90중량%(45g) 이상인 경우는 셀룰로오스 함유 원재료의 평균 입자 크기 $X_{\mu m}$ 로서 정의한다.

[0191] [일차 분쇄로 획득된 셀룰로오스 함유 원재료, 비정질 셀룰로오스 및 결정질 셀룰로오스의 평균 입자 크기]

[0192] 일차 분쇄로 획득된 셀룰로오스 함유 원재료, 비정질 셀룰로오스 및 결정질 셀룰로오스의 평균 입자 크기는 부피 중간 입자 크기(D_{50})를 의미하며, 이는 레이저 회절/산란 타입 입자 크기 분포 분석기 "LA-920" (Horiba LTD.에서 상업적으로 입수가 가능함)으로 측정된다. 측정 조건은 수분을 처리시 분산매로서 사용하면서, 입자 크기의 측정 전에 1분 동안 초음파로 처리하고, 부피 평균 입자 크기(D_{50})는 25°C의 온도에서 측정된다.

[0193] [셀룰로오스 함유 원재료의 부피 밀도]

[0194] 부피 밀도는 Hosokawa Micron Corporation에서 상업적으로 입수가 가능한 "분말 테스터(Powder Tester)"로 측정된다. 부피 밀도는 체를 진동시켜서 샘플을 슈트(chute)를 통해 떨어지게 하고 한정된 용기(부피: 100mL) 내에서 받게 한 후 용기 내 샘플의 중량을 측정함으로써 계산된다. 여기에서, 응집된 샘플에 관해서 부피 밀도는 샘플을 체를 통과함 없이 슈트를 통해 떨어지게 하고 한정된 용기(부피: 100mL) 내에서 받게 한 후 용기 내 샘플의 중량을 측정함으로써 계산된다.

[0195] [셀룰로오스 I 결정도]

[0196] 셀룰로오스 I 결정도는 샘플의 X선 회절강도를 다음의 조건 하에서 Rigaku에서 상업적으로 입수가 가능한 "Rigaku RINT 2500VC X선 회절분석기"로 측정함으로써 획득되고, 상기 계산식에 기초하여 결정도를 계산한다. 여기에서, 측정용 샘플은 펠렛을 면적이 320mm^2 이고 두께가 1mm인 크기로 압축하여 제조된다.

[0197] X선 공급원: Cu/K α -방사선

- [0198] 튜브 전압: 40kV
- [0199] 튜브 전류: 120mA
- [0200] 측정 범위: 회절각 $2\theta = 5^\circ$ 내지 45°
- [0201] 주사 속도: 10° /분
- [0202] [셀룰로오스 함유 원재료의 수분 함량]
- [0203] 수분 함량은 적외선 수분 측정기(infrared moisture determination balance)(Kett Electric Laboratory에서 상업적으로 입수가 가능한 "FD-610")로 150°C 에서 측정된다.
- [0204] [셀룰로오스 함량]
- [0205] 셀룰로오스 함량은 The Japan Society of Analytical Chemistry가 편집한 *Bunseki Kagakubinran*(*Analytical Chemistry Handbook*)(*Kaitei 4-han(Revised Fourth Edition)*), 1991년 11월 30일, Maruzen Company, Limited가 발행함)의 1081~1082면에 기술된 홀로셀룰로오스 정량화 방법에 따라 측정된다.
- [0206] [셀룰로오스에 함유된 리그닌의 양]
- [0207] 크라손-리그닌 방법(Klason-Lignin method)에 따라서, 산불용성 리그닌의 양과 산가용성 리그닌의 양을 획득하였고, 이의 전체 양은 셀룰로오스에 함유된 리그닌의 양으로 정의된다.
- [0208] 구체적으로, 1.0mm의 입자 크기로 분쇄된 약 7.5g의 샘플에서 에탄올과 벤젠의 혼합된 용매[에탄올/벤젠 = 1/2 (중량비)]로 Soxhley 추출에 따라서 유기용매 가용성 분획을 추출함으로써 제조된 0.3g의 샘플은 얼음 상에서 72% H_2SO_4 (4.5mL)과 혼합하고, 상기 혼합물은 30°C 에서 인큐베이션한다(1125r/m). 그 다음에, H_2SO_4 의 농도를 증류수로 약 3%로 희석하고, 30분 동안 오토클레이브에서 가열하며 가열된 혼합물을 감압여과(suction filtration)시킨다. 잔류물의 중량을 측정하여 산불용성 리그닌의 양으로서 정의한다. 추가적으로, 3% H_2SO_4 (2.7mL)이 여과된 액의 0.3mL에 추가되어 여과된 액을 10배 희석하고, 205 내지 210nm의 부근에서 최대 흡광도가 분광광도계(HITACHI, LTD.에서 상업적으로 입수가 가능한 U-210)로 측정되며, 산가용성 리그닌의 양은 다음의 식으로 흡광도에서 얻어진다:
- [0209] 산가용성 리그닌의 양 (%) = $100 \times \text{희석율} \times \text{여과된 액의 양(L)} \times (\text{샘플 용액의 흡광도} - 3\% \text{H}_2\text{SO}_4 \text{의 흡광도}) \div \{ \text{리그닌에 대한 흡광도의 계수}(= 110\text{L/g} \cdot \text{cm}) \times \text{샘플 사용의 중량(g)} \times \text{흡광도 측정을 위한 세포 길이(cm)} \}$
- [0210] [가소제의 평균 분자량]
- [0211] 평균 분자량은 JIS K0070에 규정된 방법에 따라서 비누화값을 얻고, 다음 식에 따라서 평균 분자량을 계산함으로써 얻어진다:
- $$\text{평균 분자량} = 56,108 \times \frac{\text{에스테르기의 수}}{\text{비누화값}}$$
- [0212]
- [0213] [유기 결정 핵제의 용융점]
- [0214] 용융점은 DSC 장치(Perkin-Elmer에서 상업적으로 입수가 가능한 Diamond DSC)로 $10^\circ\text{C}/\text{분}$ 의 가열 속도로 20°C 에서 500°C 로 샘플을 가열함으로써 측정된다.
- [0215] 그 다음, 결정도가 50% 미만인 셀룰로오스의 제조예가 주어진다. 여기 본 발명의 실시예에서, 결정도가 50% 미만인 셀룰로오스는 "비정질 셀룰로오스"로 지칭되고, 결정도가 50% 이상인 셀룰로오스는 "결정질 셀룰로오스"로 지칭된다. 다음의 제조예에서 획득된 비정질 셀룰로오스 및 결정질 셀룰로오스 각각의 평균 입자 크기 및 결정도는 표 1 내지 5에 나타나 있다.
- [0216] 비정질 셀룰로오스의 제조예 1
- [0217] [파쇄기로 처리(거친 분쇄)]
- [0218] 셀룰로오스 함유 원재료인 시트상 목재 펄프(Borregard에서 상업적으로 입수가 가능한 "Blue Bear Ultra Ether", $800\text{mm} \times 600\text{mm} \times 1.5\text{mm}$, 결정도: 81%, 셀룰로오스 함량(셀룰로오스 함유 원재료에서 수분을 제거하여 획득한

잔여 성분에서의 함량): 96중량%, 수분 함량: 7.0중량%)를 파쇄기("MSX2000-IVP440F", Meikoshokai Co., Ltd.에서 상업적으로 입수가가능함)로 넣어 약 10mm × 약 5mm × 약 1.5mm의 칩의 형태로 펄프를 생산한다.

[0219] [압출기로 처리(일차 분쇄)]

[0220] 칩의 형태로 획득한 펄프를 외부로부터 냉수가 흘러 들어오게 하면서, 이축압출기("EA-20", Suehiro EPM Corporation에서 상업적으로 입수가가능함) 내로 2kg/시간의 속도로 공급하고, 660초⁻¹의 전단속도 및 300r/분의 나사 회전 속도로 1회 통과 처리하였다. 여기에서, 상기 이축압출기는 완전히 매력적인 동시회전 이축압출기이고, 상기 이축압출기에서 2개의 열에 배열된 나사들은 나사 직경이 40mm인 나사 요소와 상기 나사 요소와 교대로 배열된(90°) 12개의 블러의 조합에 사용되는 혼련 디스크 요소를 포함하며, 2개의 나사는 동일한 구성을 가진다. 추가적으로, 이축압출기의 온도는 처리와 동반하는 열발생 때문에 30 내지 70℃이었다. 압출기로 처리한 후(일차 분쇄 후) 획득한 펄프는 평균 입자 크기가 120 μ m이고 부피 밀도가 219kg/m³이었다.

[0221] [분쇄기로 처리(이차 분쇄)]

[0222] 압출기로 처리한 후 획득한 펄프는 분쇄기 A에 50g의 양으로 공급되며, 상기 분쇄기 A는 배치법 교반 분쇄기(Igarashi Kikai에서 상업적으로 입수가가능한 "Sand Grinder", 용기 부피: 800mL, 직경이 5mm인 지르코니아 비드 720g을 충전함, 충전율: 25%, 교반 날개의 직경: 70mm)이다. 냉수가 용기 자켓을 통해 흘러들어오게 하면서, 펄프를 180분 동안 2000r/분의 교반 회전 속도로 분쇄 처리를 하였다. 처리 동안 온도는 30℃ 내지 70℃의 범위 이내이었다.

[0223] 처리를 종결한 후, 펄프 등의 고체 침전물이 교반 분쇄기의 벽 측면 및 바닥에서 발견되지 않았다. 이차 분쇄 처리 후에 획득한 펄프는 상기 교반 분쇄기에서 제거하고, 체구멍이 75 μ m인 체로 체질하였다. 결과적으로, 스크린을 통과한 생성물로서, 45g(공급된 양의 90중량%)의 비정질 셀룰로오스 A가 획득되었다.

[0224] 비정질 셀룰로오스의 제조예 2

[0225] 분쇄기를 이용한 처리(이차 분쇄)에서 분쇄 처리 시간을 180분에서 45분으로 변경한 것을 제외하고는, 제조예 1에서와 동일한 절차를 실행하여 비정질 셀룰로오스 B를 제공하였다.

[0226] 비정질 셀룰로오스의 제조예 3

[0227] 분쇄기를 이용한 처리(이차 분쇄)에서 분쇄 처리 시간을 180분에서 90분으로 변경한 것을 제외하고는, 제조예 1에서와 동일한 절차를 실행하여 비정질 셀룰로오스 C를 제공하였다.

[0228] 비정질 셀룰로오스의 제조예 4

[0229] 압출기로 처리한 후(일차 분쇄 후) 획득한 50g의 펄프를 이차 분쇄 진동밀(CHUO KAKOHKI CO., LTD.에서 상업적으로 입수가가능한 "MB-1", 전체 용기 부피: 3.5L)에 사용되는 분쇄기로 공급하고, 진동밀은 11개의 막대(단면 모양: 원, 직경: 30mm, 길이: 218mm, 소재: 스테인리스 스틸)로 채웠다(충전율: 48%). 상기 펄프를 8mm의 진동 및 1200회전/분의 회전속도의 조건 하에서 60분 동안 처리하였다. 작동 동안 온도는 30℃이었다.

[0230] 처리를 종결한 후, 펄프 등의 고체 침전물이 진동밀의 벽 측면 및 바닥에서 발견되지 않았다. 이차 분쇄 처리 후에 획득한 펄프는 상기 진동밀에서 제거하고, 체구멍이 75 μ m인 체로 체질하였다. 결과적으로, 스크린을 통과한 생성물로서, 30g(공급된 양의 60중량%)의 비정질 셀룰로오스 D가 획득되었다.

[0231] 비정질 셀룰로오스의 제조예 5

[0232] [압출기로 처리(일차 분쇄)]

[0233] 소나무침("Kaiteki Funwari Beddo(Comfortable Soft Bed)", DoggyMan H. A. Co., Ltd.에서 상업적으로 입수가가능함, 셀룰로오스 함량: 66중량%, 수분 함량: 7.2중량%)이 셀룰로오스 함유 원재료로서 사용된 것을 제외하고는, 일차 분쇄는 제조예 1과 동일한 방식으로 실행하였다. 압출기로 처리한 후(일차 분쇄 후) 획득한 셀룰로오스 함유 원재료는 평균 입자 크기가 105 μ m이고 부피 밀도가 225kg/m³이었다.

[0234] [분쇄기로 처리(이차 분쇄)]

[0235] 압출기로 처리한 후(일차 분쇄 후) 획득한 50g의 셀룰로오스 함유 원재료는 제조예 4에서 이차 분쇄에 사용된 분쇄기와 동일한 분쇄기를 사용하여 제조예 4에서와 동일한 조건 하에서 75분 동안 처리하였다. 처리 동안 온도

는 30℃이었다.

- [0236] 처리를 종결한 후, 칩 등의 고체 침전물이 분쇄기의 벽 측면 및 바닥에서 발견되지 않았다. 이차 분쇄 처리 후에 획득한 칩은 상기 분쇄기에서 제거하고, 체구멍이 75 μ m인 체로 체질하였다. 결과적으로, 스크린을 통과한 생성물로서, 43g(공급된 양의 85중량%)의 비정질 셀룰로오스 E가 획득되었다.
- [0237] 비정질 셀룰로오스의 제조예 6
- [0238] 740g의 소나무칩("Kaiteki Funwari Beddo (Comfortable Soft Bed)", DoggyMan H. A. Co., Ltd.에서 상업적으로 입수가능함, 셀룰로오스 함량: 66중량%, 리그닌 함량: 33중량%, 수분 함량: 7.2중량%)을 셀룰로오스 함유 원재료로서 사용하여 172℃ 및 0.9MPa의 조건 하에서 가열 및 프레스기(132g의 수산화나트륨, 0.33g의 안트라퀴논 및 3300g의 수분 존재 시, Kochi Prefectural Paper Industry Technology Center에서 상업적으로 입수가능함)로 240분 동안 반응시켜 알칼리 제조 처리에 따라 탈리그닌 반응을 실행하였다. 획득된 제조 생성물은 pH가 7에 도달할 때까지 수돗물 하에서 세척하였고, 150℃에서 건조시켰으며, 압출기로 처리(일차 분쇄)하기 위하여 원재료로서 획득한 생성물(셀룰로오스 함량: 93중량%, 리그닌 함량: 6.0중량%, 수분 함량: 5.2중량%)을 사용하여 제조예 5에서와 동일한 절차를 실행하여 비정질 셀룰로오스 F를 제공하였다.
- [0239] 비정질 셀룰로오스의 제조예 7
- [0240] 셀룰로오스 함유 원재료를 삼나무(Japanese cedar)칩("Sugi Kinoko Chips (Japanese cedar fungus chips)", Saninmarawa Forestry Co., Ltd.에서 상업적으로 입수가능함, 셀룰로오스 함량: 72중량%, 수분 함량 7.5중량%)로 변경한 것을 제외하고는 제조예 5에서와 동일한 절차를 실행하여 비정질 셀룰로오스 G를 제공하였다.
- [0241] 비정질 셀룰로오스의 제조예 8
- [0242] 셀룰로오스 함유 원재료를 편백나무(Japanese cypress)칩("Hinoki Kinoko Chips (Japanese cypress fungus chips)", Saninmaruwa Forestry Co., Ltd.에서 상업적으로 입수가능함, 셀룰로오스 함량: 71중량%, 수분 함량: 7.4중량%)로 변경한 것을 제외하고는 제조예 5에서와 동일한 절차를 실행하여 비정질 셀룰로오스 H를 제공하였다.
- [0243] 비정질 셀룰로오스의 제조예 9
- [0244] 셀룰로오스 함유 원재료를 신문지(THE YOMIURI SHIMBUN에서 상업적으로 입수가능함, 셀룰로오스 함량: 83중량%, 수분 함량: 7.7중량%)로 변경한 것을 제외하고는, 거친 분쇄 처리를 제조예 1에서와 동일한 방식으로 실행하였고, 그 후에 일차 분쇄에서의 처리 및 일차 분쇄 후의 처리는 실시예 5에서와 동일한 방식으로 실행하여 비정질 셀룰로오스 I를 제공하였다.
- [0245] 비정질 셀룰로오스의 제조예 10
- [0246] 셀룰로오스 함유 원재료를 잡지("MORE", SHUEISHA, Inc.에서 상업적으로 입수가능함, 셀룰로오스 함량: 60중량%, 수분 함량: 7.7중량%)로 변경한 것을 제외하고는, 제조예 9에서와 동일한 절차를 실행하여 비정질 셀룰로오스 J를 제공하였다.
- [0247] 비정질 셀룰로오스의 제조예 11
- [0248] 셀룰로오스 함유 원재료를 골판지(OKAJI KAMIGYO에서 상업적으로 입수가능함, 셀룰로오스 함량: 84중량%, 수분 함량: 7.7중량%)로 변경한 것을 제외하고는, 제조예 9에서와 동일한 절차를 실행하여 비정질 셀룰로오스 K를 제공하였다.
- [0249] 비정질 셀룰로오스의 제조예 12
- [0250] 셀룰로오스 함유 원재료를 탈목펄프(KOKKO Corporation에서 상업적으로 입수가능함, 셀룰로오스 함량: 92중량%, 수분 함량: 7.7중량%)로 변경한 것을 제외하고는, 제조예 9에서와 동일한 절차를 실행하여 비정질 셀룰로오스 L을 제공하였다.
- [0251] 비정질 셀룰로오스의 제조예 13
- [0252] 셀룰로오스 함유 원재료를 벚짚(셀룰로오스 함량: 55중량%, 수분 함량: 8.0중량%)로 변경한 것을 제외하고는, 제조예 5에서와 동일한 절차를 실행하여 비정질 셀룰로오스 M을 제공하였다.
- [0253] 비정질 셀룰로오스의 제조예 14

- [0254] 셀룰로오스 함유 원재료를 왕겨(셀룰로오스 함량: 60중량%, 수분 함량: 13.6중량%)로 변경한 것을 제외하고는, 제조예 5에서와 동일한 절차를 실행하여 비정질 셀룰로오스 N을 제공하였다.
- [0255] 비정질 셀룰로오스의 제조예 15
- [0256] [분쇄기로 처리(삼차 분쇄)]
- [0257] 50g의 비정질 셀룰로오스 A와 5g의 분쇄 보조제 스테아릴 알코올(KALCOL 8098, Kao Corporation에서 상업적으로 입수가능함)을 함께 혼합하고, 상기 혼합물의 전체 양을 분쇄기 B 진동밀("MB-I", CHUO KAKOHKI CO., LTD.에서 상업적으로 입수가능함, 전체 용기 부피 :3.5L) 내로 공급하였고, 진동밀은 11개의 막대(단면 모양: 원, 직경: 30mm, 길이: 218mm, 소재: 스테인리스 스틸)로 채웠다(충전율: 48%). 상기 혼합물을 8mm의 진동 및 1200회전/분의 회전속도의 조건 하에서 15분 동안 분쇄 처리하여 비정질 셀룰로오스 O를 제공하였다.
- [0258] 비정질 셀룰로오스의 제조예 16
- [0259] 분쇄 보조제의 종류를 소듐스테아레이트(LUNAC S-98, Kao Corporation에서 상업적으로 입수가능함)로 변경한 것을 제외하고는, 제조예 15에서와 동일한 절차를 실행하여 비정질 셀룰로오스 P를 제공하였다.
- [0260] 비정질 셀룰로오스의 제조예 17
- [0261] 분쇄 보조제의 종류를 OHC18EB(에틸렌비스 12-하이드록시스테아르 아미드, Nippon Kasei Chemical Co., Ltd.에서 상업적으로 입수가능한 "SLIPAX H")로 변경한 것을 제외하고는, 제조예 15에서와 동일한 절차를 실행하여 비정질 셀룰로오스 Q를 제공하였다.
- [0262] 비정질 셀룰로오스의 제조예 18
- [0263] 분쇄 보조제의 종류를 PPA-Zn(비치환된 페닐포스포산의 아연염, NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.에서 상업적으로 입수가능한 "PPA-Zn")으로 변경한 것을 제외하고는, 제조예 15에서와 동일한 절차를 실행하여 비정질 셀룰로오스 R을 제공하였다.
- [0264] 비정질 셀룰로오스의 제조예 19
- [0265] 분쇄 보조제의 종류를 PE-MS(헵타에리트릴렌 모노스테아레이트, Kao Corporation에서 상업적으로 입수가능한 "EXCEPARL PE-MS")로 변경한 것을 제외하고는, 제조예 15에서와 동일한 절차를 실행하여 비정질 셀룰로오스 S를 제공하였다.
- [0266] 비정질 셀룰로오스의 제조예 20
- [0267] 분쇄 보조제의 종류를 (MeEO₃)₂SA(주어진 양 미만으로 가소제의 제조예 1에 의해 제조된 숙신산과 트리에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르 사이에 형성된 디에스테르)로 변경한 것을 제외하고는, 제조예 15에서와 동일한 절차를 실행하여 비정질 셀룰로오스 T를 제공하였다.
- [0268] 비정질 셀룰로오스의 제조예 21
- [0269] 분쇄 보조제의 종류를 폴리에틸렌 글리콜("폴리에틸렌 글리콜 4000", Sigma-Aldrich에서 상업적으로 입수가능함, 중량 평균 분자량: 4000)로 변경한 것을 제외하고는, 제조예 15에서와 동일한 절차를 실행하여 비정질 셀룰로오스 U를 제공하였다.
- [0270] 비정질 셀룰로오스의 제조예 22
- [0271] 분쇄 보조제의 양을 5g에서 0.5g으로 변경한 것을 제외하고는, 제조예 19에서와 동일한 절차를 실행하여 비정질 셀룰로오스 V를 제공하였다.
- [0272] 비정질 셀룰로오스의 제조예 23
- [0273] 분쇄 보조제의 양을 5g에서 45g으로 변경한 것을 제외하고는, 제조예 19에서와 동일한 절차를 실행하여 비정질 셀룰로오스 W를 제공하였다.
- [0274] 비정질 셀룰로오스의 제조예 24
- [0275] 삼차 분쇄에 사용된 비정질 셀룰로오스를 비정질 셀룰로오스 B로 변경한 것을 제외하고는, 제조예 19에서와 동일한 절차를 실행하여 비정질 셀룰로오스 X를 제공하였다.

- [0276] 비정질 셀룰로오스의 제조예 25
- [0277] 삼차 분쇄에 사용된 비정질 셀룰로오스를 비정질 셀룰로오스 C로 변경한 것을 제외하고는, 제조예 19에서와 동일한 절차를 실행하여 비정질 셀룰로오스 Y를 제공하였다.
- [0278] 비정질 셀룰로오스의 제조예 26
- [0279] 삼차 분쇄에 사용된 비정질 셀룰로오스를 비정질 셀룰로오스 E로 변경한 것을 제외하고는, 제조예 20에서와 동일한 절차를 실행하여 비정질 셀룰로오스 Z를 제공하였다.
- [0280] 비정질 셀룰로오스의 제조예 27
- [0281] 삼차 분쇄에 사용된 비정질 셀룰로오스를 비정질 셀룰로오스 F로 변경한 것을 제외하고는, 제조예 20에서와 동일한 절차를 실행하여 비정질 셀룰로오스 AA를 제공하였다.
- [0282] 비정질 셀룰로오스의 제조예 28
- [0283] 삼차 분쇄에 사용된 비정질 셀룰로오스를 비정질 셀룰로오스 G로 변경한 것을 제외하고는, 제조예 20에서와 동일한 절차를 실행하여 비정질 셀룰로오스 AB를 제공하였다.
- [0284] 비정질 셀룰로오스의 제조예 29
- [0285] 삼차 분쇄에 사용된 비정질 셀룰로오스를 비정질 셀룰로오스 H로 변경한 것을 제외하고는, 제조예 20에서와 동일한 절차를 실행하여 비정질 셀룰로오스 AC를 제공하였다.
- [0286] 비정질 셀룰로오스의 제조예 30
- [0287] 삼차 분쇄에 사용된 비정질 셀룰로오스를 비정질 셀룰로오스 I로 변경한 것을 제외하고는, 제조예 20에서와 동일한 절차를 실행하여 비정질 셀룰로오스 AD를 제공하였다.
- [0288] 비정질 셀룰로오스의 제조예 31
- [0289] 삼차 분쇄에 사용된 비정질 셀룰로오스를 비정질 셀룰로오스 J로 변경한 것을 제외하고는, 제조예 20에서와 동일한 절차를 실행하여 비정질 셀룰로오스 AE를 제공하였다.
- [0290] 비정질 셀룰로오스의 제조예 32
- [0291] 삼차 분쇄에 사용된 비정질 셀룰로오스를 비정질 셀룰로오스 K로 변경한 것을 제외하고는, 제조예 20에서와 동일한 절차를 실행하여 비정질 셀룰로오스 AF를 제공하였다.
- [0292] 비정질 셀룰로오스의 제조예 33
- [0293] 삼차 분쇄에 사용된 비정질 셀룰로오스를 비정질 셀룰로오스 L로 변경한 것을 제외하고는, 제조예 20에서와 동일한 절차를 실행하여 비정질 셀룰로오스 AG를 제공하였다.
- [0294] 비정질 셀룰로오스의 제조예 34
- [0295] 삼차 분쇄에 사용된 비정질 셀룰로오스를 비정질 셀룰로오스 M으로 변경한 것을 제외하고는, 제조예 20에서와 동일한 절차를 실행하여 비정질 셀룰로오스 AH를 제공하였다.
- [0296] 비정질 셀룰로오스의 제조예 35
- [0297] 삼차 분쇄에 사용된 비정질 셀룰로오스를 비정질 셀룰로오스 N으로 변경한 것을 제외하고는, 제조예 20에서와 동일한 절차를 실행하여 비정질 셀룰로오스 AI를 제공하였다.
- [0298] 비정질 셀룰로오스의 제조예 36
- [0299] [거친 분쇄 처리]
- [0300] 셀룰로오스 함유 원재료로서, 시트상 목재 펄프("Blue Bear Ultra Ether", Borregard에서 상업적으로 입수가능함, 800mm × 600mm × 1.5mm, 결정도: 81%, 셀룰로오스 함량: 96중량%, 수분 함량: 7.0중량%)를 시트 펠렛타이저(HORAI Co., Ltd.에서 상업적으로 입수가능한 "SG(E)-220")에 적용하여, 약 4mm × 약 4mm × 약 1.5mm의 크기로 목재 펄프를 거칠게 분쇄하였다.
- [0301] [건조 처리]

- [0302] 거친 분쇄 처리로 획득한 펄프는 건조 후 펄프의 수분 함량이 0.8중량%가 되도록 선반 건조기(진공 자동온도조절 건조기 "DRV320DA", ADVANTEC에서 상업적으로 입수가가능함)를 사용하여 건조시켰다.
- [0303] [이차 분쇄]
- [0304] 건조 처리로 획득한 50g의 펄프는 제조예 4에서 이차 분쇄에서 사용된 분쇄기와 동일한 분쇄기를 사용하여 제조예 4에서와 동일한 조건 하에서 40분 동안 처리(이차 분쇄 처리)를 하였다. 처리 동안 온도는 30℃이었다.
- [0305] 처리를 종결한 후, 펄프 등의 고체 침전물이 분쇄기의 벽 측면 및 바닥에서 발견되지 않았다. 이차 분쇄 처리 후에 얻어진 펄프는 상기 분쇄기에서 제거하고, 체구멍이 75 μ m인 체로 체질하였다. 결과적으로, 스크린을 통과한 생성물로서, 42.5g(공급된 양의 85중량%)의 생성물이 획득되었다. 획득된 스크린을 통과한 생성물의 평균 입자 크기를 측정하였고, 결정도를 X선 회절 강도로부터 계산하였다.
- [0306] 그 다음에, 이차 분쇄 처리 후 획득된 생성물과 분쇄 보조제의 종류를 (MeEO₃)₂SA(숙신산과 트리에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르 사이에 형성된 디에스테르)로 변경한 것을 제외하고는 제조예 15에서와 동일한 절차를 실행하여 비정질 셀룰로오스 AJ를 제공하였다.
- [0307] 비정질 셀룰로오스의 제조예 37
- [0308] 거친 분쇄 처리 후에 획득한 펄프를 건조하여 건조 후 펄프의 수분 함량이 2.0중량%가 되도록 건조 처리를 실행하는 것을 제외하고는 제조예 36에서와 동일한 절차를 실행하여 비정질 셀룰로오스 AK를 제공하였다.
- [0309] 여기에서, 결정질 셀룰로오스로서 ASAHI KASEI CHEMICALS CORPORATION에서 상업적으로 입수가가능한 "Ceolus TG101"이 사용되었다.
- [0310] 가소제의 제조예 1(숙신산과 트리에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르 사이에 형성된 디에스테르)
- [0311] 교반기, 온도계 및 탈수 튜브가 장착된 3L 플라스크를 500g의 숙신산 무수물, 2463g의 트리에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 및 9.5g의 파라톨루엔술폰산 모노하이드레이트로 충전하고, 빈 공간 내로 질소를 주입하면서 (500mL/분) 상기 성분들을 4 내지 10.7kPa의 감압 하에서 15시간 동안 110℃에서 반응시켰다. 상기 반응 혼합물은 산가가 1.6(KOH mg/g)이었다. 27g의 흡착제 KYOWAAD 500SH(Kyowa Kagaku Kogyo에서 상업적으로 입수가가능함)를 반응 혼합물에 첨가하고, 혼합물을 80℃, 2.7kPa에서 45분 동안 교반시키고, 여과하였다. 그 후에, 트리에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르를 115℃ 내지 200℃의 액체 온도, 0.03kPa의 압력에서 증류하였고 80℃로 냉각시켰으며, 잔류물을 감압하에서 여과하여 여과된 액체로서 숙신산과 트리에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르 사이에 형성된 디에스테르를 제공하였다. 결과로 생성된 디에스테르는 산가가 0.2(KOH mg/g), 비누화값이 276(KOH mg/g), 하이드록실기값이 1 이하(KOH mg/g), hue APHA가 200이었다.

표 1

	비정질 셀룰로오스 A	비정질 셀룰로오스 B	비정질 셀룰로오스 C	비정질 셀룰로오스 D	비정질 셀룰로오스 E	비정질 셀룰로오스 F	비정질 셀룰로오스 G	비정질 셀룰로오스 H
셀룰로오스 함유 원재료의 종류	펄프	펄프	펄프	펄프	소나무칩	제조 처리한 소나무 칩	삼나무칩	편백나무칩
파쇄기로 처리/비처리	처리	처리	처리	처리	비처리	비처리	비처리	비처리
이축압출기로 처리(일차 분쇄)								
처리/비처리	처리	처리	처리	처리	처리	처리	처리	처리
전단율(초 ⁻¹)	660	660	660	660	660	660	660	660
셀룰로오스의 부피중간입자 크기 (D ₅₀)(μm)	120	120	120	120	105	103	101	108
부피 밀도(kg/m ³)	219	219	219	219	225	224	218	224
분쇄기로 처리(이차 분쇄)								
처리/비처리	처리	처리	처리	처리	처리	처리	처리	처리
분쇄기 A의 종류	교반 분쇄 기	교반 분쇄 기	교반 분쇄 기	진동밀	진동밀	진동밀	진동밀	진동밀
매질 물질	지르코니아	지르코니아	지르코니아	스테인리스 스틸	스테인리스 스틸	스테인리스 스틸	스테인리스 스틸	스테인리스 스틸
매질 모양(φ:외부 직경)	5mmφ의 공	5mmφ의 공	5mmφ의 공	30mmφ의 막대	30mmφ의 막대	30mmφ의 막대	30mmφ의 막대	30mmφ의 막대
공급된 원재료의 양(g)	50	50	50	50	50	50	50	50
처리 시간(시간)	3	0.75	1.5	1	1.25	1.25	1.25	1.25
평가								
셀룰로오스 I 결정도(%)	0	45	20	0	0	0	0	0
분쇄 후 고체 침전물의 부재 또는 존재	부재	부재	부재	부재	부재	부재	부재	부재
분쇄기로 공급된 양을 기준으로 75 μm 체를 통과한 입자의 중량(중량%)	90	65	78	60	85	83	84	84
셀룰로오스의 부피중간입자 크기 (D ₅₀)(μm)	30	30	30	40	32	31	33	32

[0312]

표 2

	비정질 셀룰로오스 I	비정질 셀룰로오스 J	비정질 셀룰로오스 K	비정질 셀룰로오스 L	비정질 셀룰로오스 M	비정질 셀룰로오스 N	결정질 셀룰로오스
셀룰로오스 함유 원재료의 종류	신문지	잡지	글판지	탈목펠프	벗짚	왕겨	펠프
파쇄기로 처리/비처리	처리	처리	처리	처리	비처리	비처리	비처리
이축압출기로 처리(일차 분쇄)							
처리/비처리	처리	처리	처리	처리	처리	처리	비처리
전단율(초 ⁻¹)	660	660	660	660	660	660	-
셀룰로오스의 부피중간입자 크기(D ₅₀)(μm)	61	72	93	75	82	85	-
부피 밀도(kg/m ³)	303	431	216	310	339	380	-
분쇄기로 처리(이차 분쇄)							
처리/비처리	처리	처리	처리	처리	처리	처리	비처리
분쇄기 A의 종류	진동밀	진동밀	진동밀	진동밀	진동밀	진동밀	-
매질 물질	스테인리스 스틸	스테인리스 스틸	스테인리스 스틸	스테인리스 스틸	스테인리스 스틸	스테인리스 스틸	-
매질 모양(ϕ :외부 직경)	30mm ϕ 의 막대	30mm ϕ 의 막대	30mm ϕ 의 막대	30mm ϕ 의 막대	30mm ϕ 의 막대	30mm ϕ 의 막대	-
공급된 원재료의 양(g)	50	50	50	50	50	50	-
처리 시간(시간)	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	-
평가							
셀룰로오스 I 결정도(%)	0	0	0	0	0	0	82
분쇄 후 고체 침전물의 부재 또는 존재	부재	부재	부재	부재	부재	부재	-
분쇄기로 공급된 양을 기준으로 75 μm 체를 통과한 입자의 중량(중량%)	87	83	85	89	84	71	-
셀룰로오스의 부피중간입자 크기(D ₅₀)(μm)	35	32	30	31	29	34	30

[0313]

비정질 셀룰로오스	비정질 셀룰로오스	비정질 셀룰로오스	비정질 셀룰로오스	비정질 셀룰로오스	비정질 셀룰로오스	비정질 셀룰로오스	비정질 셀룰로오스	비정질 셀룰로오스	비정질 셀룰로오스	비정질 셀룰로오스	비정질 셀룰로오스	비정질 셀룰로오스	비정질 셀룰로오스	비정질 셀룰로오스	비정질 셀룰로오스	비정질 셀룰로오스
원재료	비정질 셀룰로오스 A	비정질 셀룰로오스 P	비정질 셀룰로오스 Q	비정질 셀룰로오스 R	비정질 셀룰로오스 S	비정질 셀룰로오스 T	비정질 셀룰로오스 U	비정질 셀룰로오스 V	비정질 셀룰로오스 W	비정질 셀룰로오스 X	비정질 셀룰로오스 Y	비정질 셀룰로오스	비정질 셀룰로오스	비정질 셀룰로오스	비정질 셀룰로오스	비정질 셀룰로오스
분쇄 보조제																
종류	스테인레스 스틸 아레이트	스몰 스테 아레이트	OHC18EB	PPA-Zn	PE-MS	(MeO) ₂ S A	플리에틸렌 글리콜	PE-MS	PE-MS	PE-MS	PE-MS	PE-MS	PE-MS	PE-MS	PE-MS	PE-MS
양(중량부)	10	10	10	10	10	10	10	1	90	10	10	1	90	10	10	10
분쇄기 B																
분쇄기의 종류	진동밀	진동밀	진동밀	진동밀	진동밀	진동밀	진동밀	진동밀	진동밀	진동밀	진동밀	진동밀	진동밀	진동밀	진동밀	진동밀
매질 물질	스테인리스 스틸	스테인리스 스틸	스테인리스 스틸	스테인리스 스틸	스테인리스 스틸	스테인리스 스틸	스테인리스 스틸	스테인리스 스틸	스테인리스 스틸	스테인리스 스틸	스테인리스 스틸	스테인리스 스틸	스테인리스 스틸	스테인리스 스틸	스테인리스 스틸	스테인리스 스틸
매질 모양 (φ:외부 직경)	30mmφ의 막대	30mmφ의 막대	30mmφ의 막대	30mmφ의 막대	30mmφ의 막대	30mmφ의 막대	30mmφ의 막대	30mmφ의 막대	30mmφ의 막대	30mmφ의 막대	30mmφ의 막대	30mmφ의 막대	30mmφ의 막대	30mmφ의 막대	30mmφ의 막대	30mmφ의 막대
처리 시간 (시간)	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
평가																
셀룰로오스의 부피중간입자 크기(D ₅₀)(µm)	9.7	13	8.5	9.2	8	6	17	13	14	14	14	13	14	14	14	15
셀룰로오스 I 결정도 (%)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

*분쇄 보조제의 양은 삼차 분쇄에서 사용되는 비정질 셀룰로오스의 100중량부를 기준으로 사용된 양(중량부)으로 표현되어 있다.

표 4

비정질 셀룰로오스 Z	비정질 셀룰로오스 AA	비정질 셀룰로오스 AB	비정질 셀룰로오스 AC	비정질 셀룰로오스 AD	비정질 셀룰로오스 AE	비정질 셀룰로오스 AF	비정질 셀룰로오스 AG	비정질 셀룰로오스 AH	비정질 셀룰로오스 AI
비정질 셀룰로오스 E	비정질 셀룰로오스 F	비정질 셀룰로오스 G	비정질 셀룰로오스 H	비정질 셀룰로오스 I	비정질 셀룰로오스 J	비정질 셀룰로오스 K	비정질 셀룰로오스 L	비정질 셀룰로오스 M	비정질 셀룰로오스 N
(MeEO ₃) ₂ S	(MeEO ₃) ₂ S	(MeEO ₃) ₂ S	(MeEO ₃) ₂ S	(MeEO ₃) ₂ S	(MeEO ₃) ₂ S	(MeEO ₃) ₂ S	(MeEO ₃) ₂ S	(MeEO ₃) ₂ S	(MeEO ₃) ₂ S
A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
진동밀	진동밀	진동밀	진동밀	진동밀	진동밀	진동밀	진동밀	진동밀	진동밀
스테인리스 스틸	스테인리스 스틸	스테인리스 스틸	스테인리스 스틸	스테인리스 스틸	스테인리스 스틸	스테인리스 스틸	스테인리스 스틸	스테인리스 스틸	스테인리스 스틸
30mmΦ의 막대	30mmΦ의 막대	30mmΦ의 막대	30mmΦ의 막대	30mmΦ의 막대	30mmΦ의 막대	30mmΦ의 막대	30mmΦ의 막대	30mmΦ의 막대	30mmΦ의 막대
0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
13	15	14	15	14	13	14	13	15	14
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
원재료	원재료	원재료	원재료	원재료	원재료	원재료	원재료	원재료	원재료
분쇄 보조제	분쇄 보조제	분쇄 보조제	분쇄 보조제	분쇄 보조제	분쇄 보조제	분쇄 보조제	분쇄 보조제	분쇄 보조제	분쇄 보조제
종류	종류	종류	종류	종류	종류	종류	종류	종류	종류
양(중량부)	양(중량부)	양(중량부)	양(중량부)	양(중량부)	양(중량부)	양(중량부)	양(중량부)	양(중량부)	양(중량부)
표색기 B	표색기 B	표색기 B	표색기 B	표색기 B	표색기 B	표색기 B	표색기 B	표색기 B	표색기 B
분쇄기의 종류	분쇄기의 종류	분쇄기의 종류	분쇄기의 종류	분쇄기의 종류	분쇄기의 종류	분쇄기의 종류	분쇄기의 종류	분쇄기의 종류	분쇄기의 종류
매질 물질	매질 물질	매질 물질	매질 물질	매질 물질	매질 물질	매질 물질	매질 물질	매질 물질	매질 물질
매질 모양(Φ·외부 직경)	매질 모양(Φ·외부 직경)	매질 모양(Φ·외부 직경)	매질 모양(Φ·외부 직경)	매질 모양(Φ·외부 직경)	매질 모양(Φ·외부 직경)	매질 모양(Φ·외부 직경)	매질 모양(Φ·외부 직경)	매질 모양(Φ·외부 직경)	매질 모양(Φ·외부 직경)
처리 시간(시간)	처리 시간(시간)	처리 시간(시간)	처리 시간(시간)	처리 시간(시간)	처리 시간(시간)	처리 시간(시간)	처리 시간(시간)	처리 시간(시간)	처리 시간(시간)
평가	평가	평가	평가	평가	평가	평가	평가	평가	평가
셀룰로오스의 부피중간입자 크기(D ₅₀)(μm)	셀룰로오스의 부피중간입자 크기(D ₅₀)(μm)	셀룰로오스의 부피중간입자 크기(D ₅₀)(μm)	셀룰로오스의 부피중간입자 크기(D ₅₀)(μm)	셀룰로오스의 부피중간입자 크기(D ₅₀)(μm)	셀룰로오스의 부피중간입자 크기(D ₅₀)(μm)	셀룰로오스의 부피중간입자 크기(D ₅₀)(μm)	셀룰로오스의 부피중간입자 크기(D ₅₀)(μm)	셀룰로오스의 부피중간입자 크기(D ₅₀)(μm)	셀룰로오스의 부피중간입자 크기(D ₅₀)(μm)
셀룰로오스 I 결정도(%)	셀룰로오스 I 결정도(%)	셀룰로오스 I 결정도(%)	셀룰로오스 I 결정도(%)	셀룰로오스 I 결정도(%)	셀룰로오스 I 결정도(%)	셀룰로오스 I 결정도(%)	셀룰로오스 I 결정도(%)	셀룰로오스 I 결정도(%)	셀룰로오스 I 결정도(%)

* 분쇄 보조제의 양은 삼차 분쇄에서 사용되는 비정질 셀룰로오스의 100중량부를 기준으로 사용된 양(중량부)으로 표현되어 있다.

[0315]

표 5

	비정질 셀룰로오스 T	비정질 셀룰로오스 AJ	비정질 셀룰로오스 AK
원재료의 종류	펄프	펄프	펄프
크기(mm x mm x mm) ¹⁾	800 x 600 x 1.5	800 x 600 x 1.5	800 x 600 x 1.5
셀룰로오스 함량(중량%)	96	96	96
셀룰로오스 I 결정도(%)	81	81	81
수분 함량(중량%)	7.0	7.0	7.0

[0316]

부피 밀도(kg/m ³)	200	200	200
<u>거친 분쇄 처리</u>			
절단기	파쇄기	시트 펠리타이저	시트 펠리타이저
크기(mm x mm x mm) ¹⁾	10 x 5 x 1.5	4 x 4x 1.5	4 x 4x 1.5
<u>건조 처리</u>			
처리/비처리	비처리	처리	처리
건조 처리 전 수분 함량	-	7.0	7.0
건조기	-	선반 건조기	선반 건조기
<u>이축압출기로 처리(일차 분쇄)</u>			
처리/비처리	처리	비처리	비처리
전단율(초 ⁻¹)	660	-	-
셀룰로오스의 부피중간입자 크기(D ₅₀)(μ m)	120	-	-
부피 밀도(kg/m ³)	219	-	-
<u>이차 분쇄 전 원재료</u>			
50g의 원재료를 기준으로 4.0mm 체를 통과한 입자의 중량(중량%) ²⁾	0.2	98	98
수분 함량(중량%)	6.8	0.8	2.0
<u>분쇄기로 처리(이차 분쇄)</u>			
처리/비처리	처리	처리	처리
분쇄기 A의 종류	교반 분쇄기	진동밀	진동밀
매질 물질	지르코니아	스테인리스 스틸	스테인리스 스틸
매질 모양(Φ :외부 직경)	5mm Φ 의 공	30mm Φ 의 막대	30mm Φ 의 막대
공급된 원재료의 양(g)	50	50	50
처리 시간(시간)	3	0.67	0.67
<u>이차 분쇄의 평가</u>			
셀룰로오스 I 결정도(%)	0	0	0
분쇄 후 고체 침전물의 부재 또는 존재	부재	부재	부재
분쇄기로 공급된 양을 기준으로 75 μ m 체를 통과한 입자의 중량(중량%)	90	85	80
셀룰로오스의 부피중간입자 크기(D ₅₀)(μ m)	30	30	32
<u>분쇄기로 처리(삼차 분쇄)</u>			
처리/비처리	처리	처리	처리
분쇄기 B의 종류	진동밀	진동밀	진동밀
매질 물질	스테인리스 스틸	스테인리스 스틸	스테인리스 스틸
매질 모양(Φ :외부 직경)	30mm Φ 의 막대	30mm Φ 의 막대	30mm Φ 의 막대
분쇄 보조제의 종류	(MeEO ₃) ₂ SA	(MeEO ₃) ₂ SA	(MeEO ₃) ₂ SA
양(중량부) ³⁾	10	10	10
처리 시간(시간)	0.25	0.25	0.25
<u>삼차 분쇄의 평가</u>			
셀룰로오스의 부피중간입자 크기(D ₅₀)(μ m)	6	6.1	6.2
셀룰로오스 I 결정도(%)	0	0	0

[0317] 1) 캘리퍼스로 측정된 값(평균 10).

[0318] 2) “4.0mm 체를 통과한 입자의 중량(중량%)” 는 4000 μ m의 체구멍을 가지는 체는 통과하지만, 3600 μ m의 체구멍

은 통과하지 않는 셀룰로오스 함유 원재료의 비율을 의미한다.

[0319] 3) 분쇄 보조제의 양은 삼차 분쇄에서 사용되는 비정질 셀룰로오스의 100중량부를 기준으로 사용된 양(중량부)으로 표현되어 있다.

[0320] 실시예 1 내지 8 및 비교예 1 내지 3(가소제를 함유하지 않는 생분해성 수지 조성물)

[0321] 표 6에 나타난 폴리락트산 수지, 유기 결정 핵제, 가수분해 억제제 및 충전제(비정질 셀룰로오스 또는 결정질 셀룰로오스)를 원재료로서 사용하였고, 성분들은 이축압출기(PCM-45, Ikegai Tekko에서 상업적으로 입수가 가능함)로 190℃에서 용융혼련하였고, 용융혼련된 혼합물을 스트랜드(strand)로 절단하여 폴리락트산 수지 조성물 A 내지 K(실시예 1 내지 8 및 비교예 1 내지 3)의 각각의 펠렛을 제공하였다. 여기에서, 결과로 생성된 펠렛을 수분 함량이 1중량% 이하가 되도록 70℃에서 하루 동안 감압 하에서 건조시켰다.

[0322] 실시예 9 내지 49 및 비교예 4 내지 7(가소제를 함유하는 생분해성 수지 조성물)

[0323] 표 7, 8, 9 또는 10에 나타난 폴리락트산 수지, 가소제, 유기 결정 핵제, 가수분해 억제제 및 충전제(비정질 셀룰로오스 또는 결정질 셀룰로오스)를 원재료로서 사용하였고, 실시예 1에서와 동일한 절차를 실행하여 폴리락트산 수지 조성물 L 내지 Z, AA 내지 AZ, 및 BA 내지 BD(실시예 9 내지 49 및 비교예 4 내지 7)의 각각의 펠렛을 제공하였다. 여기에서, 결과로 생성된 펠렛을 수분 함량이 1중량% 이하가 되도록 70℃에서 하루 동안 감압 하에서 건조시켰다.

[0324] 여기에서, 표 6 내지 10에서의 원재료는 다음과 같다.

[0325] [폴리락트산 수지]

[0326] LACEA H-400: Mitsui Chemicals, Inc.에서 상업적으로 입수가 가능함, 용융점: 166℃, 유리 전이 온도 62℃

[0327] [가소제]

[0328] (MeEO₃)₂SA: 가소제의 제조예 1에 의해 제조된 숙신산과 트리에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르 사이에 형성된 디에스테르, 평균분자량: 410

[0329] [유기 결정 핵제]

[0330] OHC18EB: 에틸렌비스-12-하이드록시스테아르 아마이드(SLIPAX H, Nippon Kasei Chemical Co., Ltd.에서 상업적으로 입수가 가능함, 용융점: 145℃)

[0331] PPA-Zn: 비치환된 페닐포스포산의 아연염(NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.에서 상업적으로 입수가 가능함, 용융점 없음)

[0332] [가수분해 억제제]

[0333] PCI: 폴리카르보디이미드 화합물(CARBODILITE LA-I, Nisshinbo에서 상업적으로 입수가 가능함)

표 6

[0334]

폴리락트산 수지 조성물의 원재료(중량부)	실시예								비교예		
	1 (A)	2 (B)	3 (C)	4 (D)	5 (E)	6 (F)	7 (G)	8 (H)	1 (I)	2 (J)	3 (K)
폴리락트산 수지											
LACEA H-400	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
가소제											
(MeEO ₃) ₂ SA	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
유기 결정 핵제											
OHC18EB	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
가수분해 억제제											
PCI	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
충전제											
비정질 셀룰로오스 A	10	30	-	-	-	-	-	-	-	-	-

비정질 셀룰로오스 B	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
비정질 셀룰로오스 C	-	-	10	30	-	-	-	-	-	-	-
비정질 셀룰로오스 D	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
비정질 셀룰로오스 E	-	-	-	-	30	-	-	-	-	-	-
비정질 셀룰로오스 F	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
비정질 셀룰로오스 G	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
비정질 셀룰로오스 H	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
비정질 셀룰로오스 I	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
비정질 셀룰로오스 J	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
비정질 셀룰로오스 K	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
비정질 셀룰로오스 L	-	-	-	-	-	30	-	-	-	-	-
비정질 셀룰로오스 M	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
비정질 셀룰로오스 N	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
비정질 셀룰로오스 O	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
비정질 셀룰로오스 P	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
비정질 셀룰로오스 Q	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
비정질 셀룰로오스 R	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
비정질 셀룰로오스 S	-	-	-	-	-	-	10	30	-	-	-
비정질 셀룰로오스 T	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
비정질 셀룰로오스 U	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
비정질 셀룰로오스 V	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
비정질 셀룰로오스 W	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
비정질 셀룰로오스 X	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
비정질 셀룰로오스 Y	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
비정질 셀룰로오스 Z	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
비정질 셀룰로오스 AA	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
비정질 셀룰로오스 AB	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
비정질 셀룰로오스 AC	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
비정질 셀룰로오스 AD	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
비정질 셀룰로오스 AE	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
비정질 셀룰로오스 AF	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
비정질 셀룰로오스 AG	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
비정질 셀룰로오스 AH	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
비정질 셀룰로오스 AI	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
결정질 셀룰로오스	-	-	-	-	-	-	-	-	10	30	-

[0335] 주) 각각의 사용된 양은 폴리락트산 수지의 100중량부를 기준으로 중량부로 표현되어 있다.

표 7

폴리락트산 수지 조성물의 원재료(중량부)	실시예										
	9 (L)	10 (M)	11 (N)	12 (O)	13 (P)	14 (Q)	15 (R)	16 (S)	17 (T)	18 (U)	19 (V)
폴리락트산 수지											
LACEA H-400	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
가소제											
(MeEO ₃) ₂ SA	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
유기 결정 핵제											
OHC18EB	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
PPA-Zn	-	-	-	-	-	-	-	0.5	-	-	-
가수분해 억제제											
PCI	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
충전제											
비정질 셀룰로오스 A	10	30	-	-	-	50	100	30	-	-	-

비정질 셀룰로오스 B	-	-	10	-	-	-	-	-	-	-	-
비정질 셀룰로오스 C	-	-		10	30	-	-	-	-	-	-
비정질 셀룰로오스 D	-	-	-	-	-	-	-	-	30	-	-
비정질 셀룰로오스 E	-	-	-	-	-	-	-	-	-	30	-
비정질 셀룰로오스 F	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	30
비정질 셀룰로오스 G	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
비정질 셀룰로오스 H	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
비정질 셀룰로오스 I	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
비정질 셀룰로오스 J	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
비정질 셀룰로오스 K	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
비정질 셀룰로오스 L	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
비정질 셀룰로오스 M	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
비정질 셀룰로오스 N	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
비정질 셀룰로오스 O	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
비정질 셀룰로오스 P	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
비정질 셀룰로오스 Q	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
비정질 셀룰로오스 R	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
비정질 셀룰로오스 S	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
비정질 셀룰로오스 T	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
비정질 셀룰로오스 U	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
비정질 셀룰로오스 V	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
비정질 셀룰로오스 W	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
비정질 셀룰로오스 X	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
비정질 셀룰로오스 Y	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
비정질 셀룰로오스 Z	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
비정질 셀룰로오스 AA	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
비정질 셀룰로오스 AB	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
비정질 셀룰로오스 AC	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
비정질 셀룰로오스 AD	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
비정질 셀룰로오스 AE	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
비정질 셀룰로오스 AF	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
비정질 셀룰로오스 AG	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
비정질 셀룰로오스 AH	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
비정질 셀룰로오스 AI	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
결정질 셀룰로오스	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

[0337] 주) 각각의 사용된 양은 폴리락트산 수지의 100중량부를 기준으로 중량부로 표현되어 있다.

표 8

폴리락트산 수지 조성물의 원재료(중량부)	실시예										
	20 (W)	21 (X)	22 (Y)	23 (Z)	24 (AA)	25 (AB)	26 (AC)	27 (AD)	28 (AE)	29 (AF)	30 (AG)
폴리락트산 수지											
LACEA H-400	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
가소제											
(MeEO ₃) ₂ SA	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
유기 결정 핵제											
OHC18EB	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
PPA-Zn	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
가수분해 억제제											
PCI	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
충전제											
비정질 셀룰로오스 A	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

비정질 셀룰로오스 B	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
비정질 셀룰로오스 C	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
비정질 셀룰로오스 D	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
비정질 셀룰로오스 E	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
비정질 셀룰로오스 F	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
비정질 셀룰로오스 G	30	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
비정질 셀룰로오스 H	-	30	-	-	-	-	-	-	-	-	-
비정질 셀룰로오스 I	-	-	30	-	-	-	-	-	-	-	-
비정질 셀룰로오스 J	-	-	-	30	-	-	-	-	-	-	-
비정질 셀룰로오스 K	-	-	-	-	30	-	-	-	-	-	-
비정질 셀룰로오스 L	-	-	-	-	-	30	100	-	-	-	-
비정질 셀룰로오스 M	-	-	-	-	-	-	-	30	-	-	-
비정질 셀룰로오스 N	-	-	-	-	-	-	-	-	30	-	-
비정질 셀룰로오스 O	-	-	-	-	-	-	-	-	-	30	-
비정질 셀룰로오스 P	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	30
비정질 셀룰로오스 Q	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
비정질 셀룰로오스 R	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
비정질 셀룰로오스 S	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
비정질 셀룰로오스 T	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
비정질 셀룰로오스 U	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
비정질 셀룰로오스 V	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
비정질 셀룰로오스 W	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
비정질 셀룰로오스 X	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
비정질 셀룰로오스 Y	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
비정질 셀룰로오스 Z	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
비정질 셀룰로오스 AA	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
비정질 셀룰로오스 AB	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
비정질 셀룰로오스 AC	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
비정질 셀룰로오스 AD	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
비정질 셀룰로오스 AE	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
비정질 셀룰로오스 AF	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
비정질 셀룰로오스 AG	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
비정질 셀룰로오스 AH	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
비정질 셀룰로오스 AI	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
결정질 셀룰로오스	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

[0339] 주) 각각의 사용된 양은 폴리락트산 수지의 100중량부를 기준으로 중량부로 표현되어 있다.

표 9

폴리락트산 수지 조성물의 원재료(중량부)	실시예										
	31 (AH)	32 (AI)	33 (AJ)	34 (AK)	35 (AL)	36 (AM)	37 (AN)	38 (AO)	39 (AP)	40 (AQ)	41 (AR)
폴리락트산 수지											
LACEA H-400	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
가소제											
(MeEO ₃) ₂ SA	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
유기 결정 핵제											
OHC18EB	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
PPA-Zn	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
가수분해 억제제											
PCI	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
충전제											
비정질 셀룰로오스 A	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

비정질 셀룰로오스 B	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
비정질 셀룰로오스 C	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
비정질 셀룰로오스 D	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
비정질 셀룰로오스 E	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
비정질 셀룰로오스 F	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
비정질 셀룰로오스 G	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
비정질 셀룰로오스 H	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
비정질 셀룰로오스 I	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
비정질 셀룰로오스 J	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
비정질 셀룰로오스 K	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
비정질 셀룰로오스 L	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
비정질 셀룰로오스 M	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
비정질 셀룰로오스 N	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
비정질 셀룰로오스 O	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
비정질 셀룰로오스 P	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
비정질 셀룰로오스 Q	30	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
비정질 셀룰로오스 R	-	30	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
비정질 셀룰로오스 S	-	-	30	-	-	-	-	-	-	-	-	-
비정질 셀룰로오스 T	-	-	-	30	-	-	-	-	-	-	-	-
비정질 셀룰로오스 U	-	-	-	-	30	-	-	-	-	-	-	-
비정질 셀룰로오스 V	-	-	-	-	-	30	-	-	-	-	-	-
비정질 셀룰로오스 W	-	-	-	-	-	-	30	-	-	-	-	-
비정질 셀룰로오스 X	-	-	-	-	-	-	-	30	-	-	-	-
비정질 셀룰로오스 Y	-	-	-	-	-	-	-	-	30	-	-	-
비정질 셀룰로오스 Z	-	-	-	-	-	-	-	-	-	30	-	-
비정질 셀룰로오스 AA	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	30	-
비정질 셀룰로오스 AB	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
비정질 셀룰로오스 AC	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
비정질 셀룰로오스 AD	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
비정질 셀룰로오스 AE	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
비정질 셀룰로오스 AF	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
비정질 셀룰로오스 AG	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
비정질 셀룰로오스 AH	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
비정질 셀룰로오스 AI	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
결정질 셀룰로오스	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

[0341] 주) 각각의 사용된 양은 폴리락트산 수지의 100중량부를 기준으로 중량부로 표현되어 있다.

표 10

폴리락트산 수지 조성물의 원재료(중량부)	실시예								비교예			
	42 (AS)	43 (AT)	44 (AU)	45 (AV)	46 (AW)	47 (AX)	48 (AY)	49 (AZ)	4 (BA)	5 (BB)	6 (BC)	7 (BD)
폴리락트산 수지												
LACEA H-400	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
가소제												
(MeEO ₃) ₂ SA	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
유기 결정 핵제												
OHC18EB	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
PPA-Zn	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
가수분해 억제제												
PCI	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
충전제												

비정질 셀룰로오스 A	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
비정질 셀룰로오스 B	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
비정질 셀룰로오스 C	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
비정질 셀룰로오스 D	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
비정질 셀룰로오스 E	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
비정질 셀룰로오스 F	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
비정질 셀룰로오스 G	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
비정질 셀룰로오스 H	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
비정질 셀룰로오스 I	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
비정질 셀룰로오스 J	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
비정질 셀룰로오스 K	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
비정질 셀룰로오스 L	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
비정질 셀룰로오스 M	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
비정질 셀룰로오스 N	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
비정질 셀룰로오스 O	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
비정질 셀룰로오스 P	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
비정질 셀룰로오스 Q	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
비정질 셀룰로오스 R	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
비정질 셀룰로오스 S	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
비정질 셀룰로오스 T	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
비정질 셀룰로오스 U	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
비정질 셀룰로오스 V	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
비정질 셀룰로오스 W	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
비정질 셀룰로오스 X	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
비정질 셀룰로오스 Y	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
비정질 셀룰로오스 Z	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
비정질 셀룰로오스 AA	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
비정질 셀룰로오스 AB	30	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
비정질 셀룰로오스 AC	-	30	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
비정질 셀룰로오스 AD	-	-	30	-	-	-	-	-	-	-	-	-
비정질 셀룰로오스 AE	-	-	-	30	-	-	-	-	-	-	-	-

비정질 셀룰로오스 AF	-	-	-	-	30	-	-	-	-	-	-	-
비정질 셀룰로오스 AG	-	-	-	-	-	30	-	-	-	-	-	-
비정질 셀룰로오스 AH	-	-	-	-	-	-	30	-	-	-	-	-
비정질 셀룰로오스 AI	-	-	-	-	-	-	-	30	-	-	-	-
결정질 셀룰로오스	-	-	-	-	-	-	-	-	10	30	100	-

[0343] 주) 각각의 사용된 양은 폴리락트산 수지의 100중량부를 기준으로 중량부로 표현되어 있다.

[0344] 실시예 50 내지 98 및 비교예 8 내지 14(생분해성 수지 성형품)

[0345] 다음, 실시예 1 내지 49 및 비교예 1 내지 7의 펠렛을 실린더 온도가 200℃로 조정된 사출성형기(J75E-D, The Japan Steel Works, Ltd.에서 상업적으로 입수가가능함)로 사출성형하고, 80℃의 금형 온도에서 10분의 성형 시간에 시험편[직사각형 시험편(125mm × 12mm × 6mm 및 63mm × 12mm × 5mm)]으로 성형하여, 실시예 50 내지 98 및 비교예 8 내지 14의 생분해성 수지 성형품을 제공하였다.

[0346] 실시예 50 내지 98 및 비교예 8 내지 14의 성형품의 물리적 특성은 다음의 시험예 1 및 2의 방법에 따라서 실험하였다. 그 결과는 표 11 및 12에 나타나 있다.

[0347] <시험예 1> [강도(굴곡강도, 굴곡탄성율), 가요성(파단시의 굴곡변형율)]

[0348] 직사각형의 시험편(125mm × 12mm × 6mm)를 JIS K7203에 규정된 대로 크로스헤드 속도를 3mm/분으로 설정하여 TENSILON(TENSILON Tensile Tester RTC-1210A, Orientec Co., LTD.에서 상업적으로 입수가가능함)으로 굴곡시험을 행하였고, 굴곡강도, 굴곡탄성율 및 파단시의 굴곡변형율을 얻었다. 이들 모든 특성에서, 수치가 더 높을수록, 강도 또는 가요성이 더 우수하다. 여기에서, 파단시의 굴곡변형율에 관해서는 부하가 측정 범위 이내로 적용될 때 파단하지 않은 시험편은 "파단하지 않음"으로 평가되었다.

[0349] <시험예 2> [내충격성]

[0350] Izod 충격 강도(J/m)를 직사각형의 시험편(63mm × 12mm × 5mm)에 대하여 JIS K7110에 규정된 대로 충격 시험기(Model 863, Ueshima Seisakusho Co., Ltd.에서 상업적으로 입수가가능함)를 사용하여 측정하였다. Izod 충격 강도(J/m)가 더 높을수록, 내충격성이 더 우수하다.

표 11

	폴리락트산 수지 조성물	성형품의 물리적 특성			
		강도		가요성 파단시의 굴곡변형율(%)	내충격성 [Izod 충격 강도(L/m)]
		굴곡강도 (MPa)	굴곡탄성율 (GPa)		
실시예 50	A	105	4.3	7.0	42
실시예 51	B	113	4.7	6.4	38
실시예 52	C	107	4.4	6.0	40
실시예 53	D	114	4.9	5.9	37
실시예 54	E	110	4.5	6.1	37
실시예 55	F	108	4.5	6.2	36
실시예 56	G	103	4.2	7.5	47
실시예 57	H	112	4.6	6.8	44
비교예 8	I	113	4.6	3.7	38
비교예 9	J	120	5.1	3.3	35
비교예 10	K	90	3.4	4.3	38

표 12

	폴리락트산 수지 조성물	성형품의 물리적 특성			
		강도		가요성 파단시의 굴곡변형율(%)	내충격성 [Izod 충격강도(L/m)]
		굴곡강도 (MPa)	굴곡탄성율 (GPa)		
실시예 58	L	45	1.6	파단하지 않음	56
실시예 59	M	55	2.3	파단하지 않음	48
실시예 60	N	48	1.7	파단하지 않음	51
실시예 61	O	46	1.6	파단하지 않음	53
실시예 62	P	56	2.3	파단하지 않음	47
실시예 63	Q	61	2.7	17.5	44
실시예 64	R	95	6.1	2.7	39
실시예 65	S	56	2.3	파단하지 않음	47
실시예 66	T	57	2.3	파단하지 않음	46
실시예 67	U	54	2.1	파단하지 않음	44
실시예 68	V	54	2.1	파단하지 않음	47
실시예 69	W	49	2.2	파단하지 않음	44
실시예 70	X	48	2.2	파단하지 않음	44
실시예 71	Y	50	2.0	파단하지 않음	45
실시예 72	Z	48	2.0	파단하지 않음	46
실시예 73	AA	48	2.0	파단하지 않음	45
실시예 74	AB	53	2.1	파단하지 않음	45
실시예 75	AC	93	5.7	2.4	36
실시예 76	AD	47	2.0	파단하지 않음	44
실시예 77	AE	47	2.0	파단하지 않음	44
실시예 78	AF	54	2.2	파단하지 않음	63
실시예 79	AG	55	2.3	파단하지 않음	57
실시예 80	AH	57	2.3	파단하지 않음	63
실시예 81	AI	59	2.3	파단하지 않음	62
실시예 82	AJ	56	2.3	파단하지 않음	64
실시예 83	AK	57	2.3	파단하지 않음	65
실시예 84	AL	55	2.2	파단하지 않음	55
실시예 85	AM	55	2.2	파단하지 않음	57
실시예 86	AN	53	2.0	파단하지 않음	56
실시예 87	AO	53	2.1	파단하지 않음	57
실시예 88	AP	55	2.2	파단하지 않음	56
실시예 89	AQ	53	2.0	파단하지 않음	50
실시예 90	AR	53	2.0	파단하지 않음	58
실시예 91	AS	48	2.1	파단하지 않음	48
실시예 92	AT	48	2.0	파단하지 않음	50
실시예 93	AU	49	1.9	파단하지 않음	55
실시예 94	AV	47	2.0	파단하지 않음	57
실시예 95	AW	48	1.9	파단하지 않음	51
실시예 96	AX	51	2.0	파단하지 않음	54
실시예 97	AY	47	1.9	파단하지 않음	49
실시예 98	AZ	47	1.9	파단하지 않음	48
비교예 11	BA	50	2.0	파단하지 않음	46
비교예 12	BB	59	2.4	파단하지 않음	44
비교예 13	BC	95	6.2	파단하지 않음	19
비교예 14	BD	35	1.2	파단하지 않음	80

[0353] 본 발명의 생분해성 수지 성형품(실시예 50 내지 98)은 높은 굴곡강도, 높은 굴곡탄성율, 및 높은 파단시의 변형율을 보임이 표 11 및 12의 결과로부터 명확하다. 상기한 바와 같이 결정도가 50% 미만인 비정질 셀룰로오스가 함유된 경우에서조차도 성형품은 강도 및 가요성 모두를 만족시킬 수 있음을 시사한다.

[0354] 실시예 34, 99 및 100

- [0355] 표 13에 나타난 폴리락트산 수지, 가소제, 유기 결정 핵제, 가수분해 억제제 및 충전제(비정질 셀룰로오스)를 사용하여 실시예 1에서와 동일한 절차를 실행하여 폴리락트산 수지 조성물 AK, BE 및 BF(실시예 34, 99 및 100)의 각각의 펠렛을 제공하였다. 여기에서, 결과로 생성된 펠렛을 수분 함량이 1% 이하가 되도록 70℃에서 하루 동안 감압 하에서 건조시켰다.
- [0356] 그 다음, 결과로 생성된 펠렛을 실린더 온도가 200℃로 조정된 사출성형기(J75E-D, The Japan Steel Works, Ltd.에서 상업적으로 입수가가능함)로 사출성형하고, 80℃의 금형 온도에서 10분의 성형 시간에 시험편[직사각형 시험편(125mm × 12mm × 6mm)]으로 성형하여, 생분해성 수지 성형품을 제공하였다.
- [0357] 결과로 생성된 성형품의 물리적 특성을 상기 언급된 시험예 1 및 2와 하기 상세히 나타난 시험예 3의 방법에 따라서 시험하였다. 그 결과는 표 13에 나타나 있다.
- [0358] <시험예 3> [내구성]
- [0359] 상기 결과로 생성된 성형품을 60℃ 및 70% RH에서 자동온도습도조절기(thermohygrostatic machine)(Platina Series PSL-2, Tabye Espec에서 상업적으로 입수가가능함)에 두고, 24시간 동안 방치하였다. 방치한 후 각각의 성형품(125mm × 12mm × 6mm)을 JIS K7203에 규정된 대로 크로스헤드 속도를 3mm/분으로 설정하여 TENSILON(TENSILON Tensile Tester RTC-1210A, Orientec Co., LTD.에서 상업적으로 입수가가능함)으로 굴곡시험을 행하였고, 굴곡강도의 유지율(holding percentage)을 얻었다. 굴곡강도의 유지율은 내구성 시험 전에 굴곡강도가 100%로서 정의될 때 물리적 특성의 유지율을 나타낸다. 물리적 특성의 유지율이 높을수록, 내구성이 더 우수하다.

표 13

폴리락트산 수지 조성물의 원재료 (중량부)	실시예		
	34 (AK)	99 (BE)	100 (BF)
폴리락트산 수지			
LACEA H-400	100	100	100
가소제			
(MeEO ₃) ₂ SA	10	10	10
유기 결정 핵제			
OHC18EB	0.5	0.5	0.5
가수분해 억제제			
PCI	0.5	0.5	0.5
충전제			
비정질 셀룰로오스 T	30	-	-
비정질 셀룰로오스 AJ	-	30	-
비정질 셀룰로오스 AK	-	-	30
물리적 특성			
강도			
굴곡강도(MPa)	57	58	58
굴곡탄성율(GPa)	2.3	2.3	2.3
가요성			
파단시의 굴곡변형율(%)	파단하지 않음	파단하지 않음	파단하지 않음
내충격성 [Izod 충격 강도(L/m)]	65	70	68
내구성			
굴곡강도의 유지율(%)	83	92	90

- [0361] 주) 각각의 사용된 양은 폴리락트산 수지의 100중량부를 기준으로 중량부로 표현되어 있다.
- [0362] 표 13의 결과로부터 결정도가 50% 미만인 비정질 셀룰로오스가 함유되어, 결과로 생성된 성형품이 강도 및 가요성 모두를 만족시킬 수 있고, 또한 비정질 셀룰로오스가 낮은 수분 함량을 가져 셀룰로오스 함유 원재료가 비정

질 상태를 형성함으로써 획득되는 경우에 결과로 생성된 성형품도 내구성이 우수하다는 것을 시사한다.

[0363] 산업적 이용가능성

[0364] 본 발명의 생분해성 수지 조성물은 매일의 신변잡화품, 가정용 전기 기기 부품 및 자동차 부품과 같은 다양한 산업적 응용으로 적합하게 사용될 수 있다.

[0365] 본 발명은 이렇게 기술되어 다수의 방법으로 다양화될 수 있음이 분명할 것이다. 이러한 변형은 본 발명의 정신 및 범위를 벗어나는 것으로서 여겨지지 않으며, 당업자에게 분명한 이러한 모든 변형은 다음의 청구항의 범위 내에 포함되는 것으로 의도된다.