



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0122101
(43) 공개일자 2024년08월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 67/02 (2006.01) C08G 63/16 (2006.01)
C08J 5/04 (2006.01) C08J 5/18 (2006.01)
C08K 7/02 (2006.01) C08K 9/04 (2006.01)
C08L 1/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08L 67/02 (2013.01)
C08G 63/16 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-0014848
(22) 출원일자 2023년02월03일
심사청구일자 2023년02월03일

(71) 출원인
에스케이리비오 주식회사
경기도 수원시 장안구 정자로 102 (정자동)
(72) 발명자
김경연
경기도 수원시 장안구 정자로 102 SKC 첨단기술중앙연구소
김성동
경기도 수원시 장안구 정자로 102 SKC 첨단기술중앙연구소
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김규훈

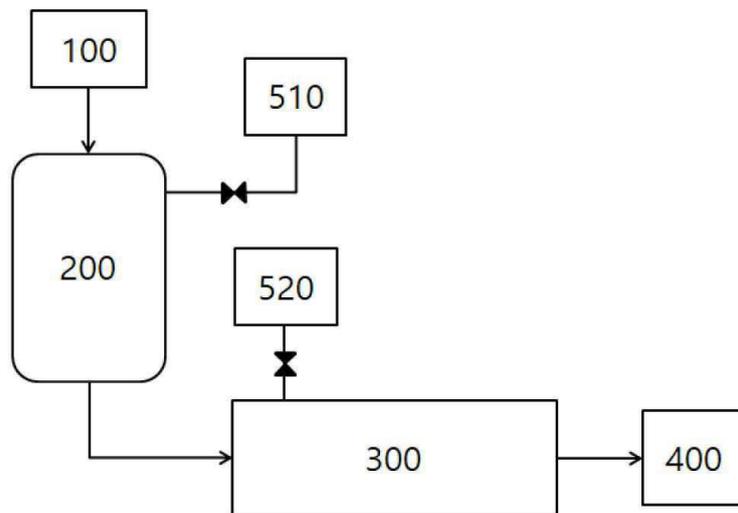
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물, 이를 포함하는 생분해성 폴리에스테르 필름 및 이를 포함하는 생분해성 폴리에스테르 성형품

(57) 요약

실시예는 디올, 방향족 디카르복실산 및 지방족 디카르복실산을 포함하는 폴리에스테르 수지; 및 섬유계 보강재를 포함하고, 상기 섬유계 보강재의 제 1 탁도 변화율이 15% 미만인 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물을 제공한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C08J 5/04 (2021.05)
C08J 5/18 (2021.05)
C08K 7/02 (2013.01)
C08K 9/04 (2013.01)
C08L 1/00 (2013.01)
C08L 2201/06 (2013.01)

(72) 발명자

김훈

경기도 수원시 장안구 정자로 102 SKC 첨단기술중
앙연구소

류경환

경기도 수원시 장안구 정자로 102 SKC 첨단기술중
앙연구소

변준수

경기도 수원시 장안구 정자로 102 SKC 첨단기술중
앙연구소

명세서

청구범위

청구항 1

다음, 방향족 디카르복실산 및 지방족 디카르복실산을 포함하는 폴리에스테르 수지; 및
섬유계 보강재를 포함하고,

하기의 측정 방법으로 측정되는 상기 섬유계 보강재의 제 1 탁도 변화율이 15% 미만인 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물.

[측정 방법]

- 1) 상기 섬유계 보강재가 물에 1wt%의 농도로, 1000rpm의 속도로, 30분 동안 분산되어, 상기 섬유계 보강재의 수분산액이 얻어진다.
- 2) 상기 수분산액이 2일 동안 상온에서 방치되고, 120rpm의 속도로 1분 동안 재분산된 후, 상기 수분산액의 제 1 탁도가 측정된다.
- 3) 상기 수분산액이 6일 동안 상온에서 방치되고, 120rpm의 속도로 1분 동안 재분산된 후, 상기 수분산액의 제 2 탁도가 측정된다.
- 4) 상기 제 1 탁도 변화율은 상기 제 2 탁도 및 상기 제 1 탁도의 차이를 상기 제 1 탁도로 나눈 값이다.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 하기의 측정 방법으로 측정되는 상기 섬유계 보강재의 제 2 탁도 변화율이 20% 미만인 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물.

[측정 방법]

- 1) 상기 수분산액이 1시간 동안 방치되고, 120rpm의 속도로 1분 동안 재분산된 후, 상기 수분산액의 초기 탁도가 측정된다.
- 2) 상기 제 2 탁도 변화율은 상기 제 1 탁도 및 상기 초기 탁도의 차이를 상기 제 1 탁도로 나눈 값이다.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 상기 섬유계 보강재는 길이 형상을 가지고, 1nm 내지 20nm의 직경을 가지고, 30nm 내지 500nm의 길이를 가지는 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 상기 섬유계 보강재는 0.5wt% 내지 1.5wt%의 함량으로 황을 포함하는 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물.

청구항 5

제 4 항에 있어서, 상기 섬유계 보강재는 실페이트 또는 카르복실레이트를 포함하는 표면 처리제를 포함하고, 상기 표면 처리제의 함량은 0.1 mol/kg 내지 0.5 mol/kg 인 생분해 수지 조성물.

청구항 6

제 1 항에 있어서, 상기 섬유계 보강재의 제타 전위는 -60 mV 내지 -25 mV 인 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물.

청구항 7

제 1 항에 있어서, 상기 섬유계 보강재의 유리전이 온도는 80°C 내지 100°C인 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물.

물.

청구항 8

제 1 항에 있어서, 상기 섬유계 보강재의 열 분해 시작 온도는 200℃ 내지 240℃이고, 상기 섬유계 보강재의 최대 열 분해 온도는 300℃ 내지 360℃인 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물.

청구항 9

제 1 항에 있어서, 상기 섬유계 보강재는 알칼리 금속을 포함하는 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물.

청구항 10

제 1 항에 있어서, 상기 섬유계 보강재는 0.1 mol/kg 내지 0.5 mol/kg의 함량으로 셀레이트를 포함하는 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물.

청구항 11

제 1 항에 있어서, 하기의 측정 방법으로 측정되는 상기 섬유계 보강재의 히드록실기 기준 카르복실기 강도가 0.2 내지 0.8인 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물.

[측정 방법]

- 1) 적외선 분광법에 의해서, 상기 섬유계 보강재의 수분산액의 적외선 흡광 스펙트럼이 얻어진다.
- 2) 상기 적외선 흡광 스펙트럼에서, 2782cm⁻¹ 내지 2991cm⁻¹의 파수에서 제 1 피크가 얻어지고, 1531cm⁻¹ 내지 1769cm⁻¹의 파수에서 제 2 피크가 얻어진다.
- 3) 상기 카르복실기 강도는 상기 제 2 피크의 최대 흡광도를 상기 제 1 피크의 최대 흡광도로 나눈 값이다.

청구항 12

디올, 방향족 디카르복실산 및 지방족 디카르복실산을 포함하는 폴리에스테르 수지; 및 섬유계 보강재를 포함하고, 하기의 측정 방법으로 측정되는 상기 섬유계 보강재의 제 1 탁도 변화율이 15% 미만인 생분해성 필름.

[측정 방법]

- 1) 상기 섬유계 보강재가 물에 1wt%의 농도로, 1000rpm의 속도로, 30분 동안 분산되어, 상기 섬유계 보강재의 수분산액이 얻어진다.
- 2) 상기 수분산액이 2일 동안 상온에서 방치되고, 120rpm의 속도로 1분 동안 재분산된 후, 상기 수분산액의 제 1 탁도가 측정된다.
- 3) 상기 수분산액이 6일 동안 상온에서 방치되고, 120rpm의 속도로 1분 동안 재분산된 후, 상기 수분산액의 제 2 탁도가 측정된다.
- 4) 상기 제 1 탁도 변화율은 상기 제 2 탁도 및 상기 제 1 탁도의 차이를 상기 제 1 탁도로 나눈 값이다.

청구항 13

디올, 방향족 디카르복실산 및 지방족 디카르복실산을 포함하는 폴리에스테르 수지; 및 섬유계 보강재를 포함하는 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물을 포함하고, 하기의 측정 방법으로 측정되는 상기 섬유계 보강재의 제 1 탁도 변화율이 15% 미만인 생분해성 성형품.

[측정 방법]

- 1) 상기 섬유계 보강재가 물에 1wt%의 농도로, 1000rpm의 속도로, 30분 동안 분산되어, 상기 섬유계 보강재의 수분산액이 얻어진다.
- 2) 상기 수분산액이 2일 동안 상온에서 방치되고, 120rpm의 속도로 1분 동안 재분산된 후, 상기 수분산액의 제

1 탁도가 측정된다.

3) 상기 수분산액이 6일 동안 상온에서 방치되고, 120rpm의 속도로 1분 동안 재분산된 후, 상기 수분산액의 제 2 탁도가 측정된다.

4) 상기 제 1 탁도 변화율은 상기 제 2 탁도 및 상기 제 1 탁도의 차이를 상기 제 1 탁도로 나눈 값이다.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 실시예는 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물, 이를 포함하는 생분해성 폴리에스테르 필름 및 이를 포함하는 생분해성 성형품에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 환경 문제에 대한 우려가 증가함에 따라 다양한 생활 용품 특히, 일회용 제품의 처리 문제에 대한 해결 방안이 요구되고 있다. 구체적으로, 고분자 재료는 저렴하면서 가공성 등의 특성이 우수하여 필름, 섬유, 포장재, 병, 용기 등과 같은 다양한 제품들을 제조하는데 널리 이용되고 있으나, 사용된 제품의 수명이 다하였을 때 소각 처리시에는 유해한 물질이 배출되고, 자연적으로 완전히 분해되기 위해서는 종류에 따라 수백 년이 걸리는 단점을 가지고 있다.

[0003] 이러한 고분자의 한계를 극복하기 위하여 빠른 시간 내에 분해되는 생분해성 고분자에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 생분해성 고분자로서 폴리유산(poly lactic acid, PLA), 폴리부틸렌아디페이트 테레프탈레이트(polybutyleneadipate terephthalate, PBAT), 폴리부틸렌숙시네이트(polybutylene succinate, PBS) 등이 사용되고 있다.

[0004] 이와 같은 생분해성 수지 조성물과 관련하여, 한국 공개 특허 제2012-0103158호 등에 개시되어 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 실시예는 적절한 향상된 기계적 물성, 향상된 내열 물성 및 향상된 전기적 물성을 가지는 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물, 이를 포함하는 생분해성 폴리에스테르 필름 및 이를 포함하는 생분해성 성형품을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0006] 실시예에 따른 생분해성 수지 조성물은 디올, 방향족 디카르복실산 및 지방족 디카르복실산을 포함하는 폴리에스테르 수지; 및 섬유계 보강재를 포함하고, 하기의 측정 방법으로 측정되는 상기 섬유계 보강재의 제 1 탁도 변화율이 15% 미만이다.

[0007] [측정 방법]

[0008] 1) 상기 섬유계 보강재가 물에 1wt%의 농도로, 1000rpm의 속도로, 30분 동안 분산되어, 상기 섬유계 보강재의 수분산액이 얻어진다.

[0009] 2) 상기 수분산액이 2일 동안 상온에서 방치되고, 120rpm의 속도로 1분 동안 재분산된 후, 상기 수분산액의 제 1 탁도가 측정된다.

[0010] 3) 상기 수분산액이 6일 동안 상온에서 방치되고, 120rpm의 속도로 1분 동안 재분산된 후, 상기 수분산액의 제 2 탁도가 측정된다.

[0011] 4) 상기 제 1 탁도 변화율은 상기 제 2 탁도 및 상기 제 1 탁도의 차이를 상기 제 1 탁도로 나눈 값이다.

[0012] 일 실시예에 있어서, 하기의 측정 방법으로 측정되는 상기 섬유계 보강재의 제 2 탁도 변화율이 20% 미만일 수 있다.

[0013] [측정 방법]

- [0014] 1) 상기 수분산액이 1시간 동안 방치되고, 120rpm의 속도로 1분 동안 재분산된 후, 상기 수분산액의 초기 탁도가 측정된다.
- [0015] 2) 상기 제 2 탁도 변화율은 상기 제 1 탁도 및 상기 초기 탁도의 차이를 상기 제 1 탁도로 나눈 값이다.
- [0016] 일 실시예에 있어서, 상기 섬유계 보강재는 길이 형상을 가지고, 1nm 내지 20nm의 직경을 가지고, 30nm 내지 500nm의 길이를 가질 수 있다.
- [0017] 일 실시예에 있어서, 상기 섬유계 보강재는 0.5wt% 내지 1.5wt%의 함량으로 황을 포함할 수 있다.
- [0018] 일 실시예에 있어서, 상기 섬유계 보강재는 셀레이트 또는 카르복실레이트를 포함하는 표면 처리제를 포함하고, 상기 표면 처리제의 함량은 0.1 mol/kg 내지 0.5 mol/kg 일 수 있다.
- [0019] 일 실시예에 있어서, 상기 섬유계 보강재의 제타 전위는 -60 mV 내지 -25 mV 일 수 있다.
- [0020] 일 실시예에 있어서, 상기 섬유계 보강재의 유리전이 온도는 80℃ 내지 100℃일 수 있다.
- [0021] 일 실시예에 있어서, 상기 섬유계 보강재의 열 분해 시작 온도는 200℃ 내지 240℃이고, 상기 섬유계 보강재의 최대 열 분해 온도는 300℃ 내지 360℃일 수 있다.
- [0022] 일 실시예에 있어서, 상기 섬유계 보강재는 알칼리 금속을 포함할 수 있다.
- [0023] 일 실시예에 있어서, 상기 섬유계 보강재는 0.1 mol/kg 내지 0.5 mol/kg의 함량으로 셀레이트를 포함할 수 있다.
- [0024] 일 실시예에 있어서, 하기의 측정 방법으로 측정되는 상기 섬유계 보강재의 히드록실기 기준 카르복실기 강도가 0.2 내지 0.8일 수 있다.
- [0025] [측정 방법]
- [0026] 1) 적외선 분광법에 의해서, 상기 섬유계 보강재의 수분산액의 적외선 흡광 스펙트럼이 얻어진다.
- [0027] 2) 상기 적외선 흡광 스펙트럼에서, 2782cm^{-1} 내지 2991cm^{-1} 의 파수에서 제 1 피크가 얻어지고, 1531cm^{-1} 내지 1769cm^{-1} 의 파수에서 제 2 피크가 얻어진다.
- [0028] 3) 상기 카르복실기 강도는 상기 제 2 피크의 최대 흡광도를 상기 제 1 피크의 최대 흡광도로 나눈 값이다.
- [0029] 실시예에 따른 생분해성 필름은 디올, 방향족 디카르복실산 및 지방족 디카르복실산을 포함하는 폴리에스테르 수지; 및 섬유계 보강재를 포함하고, 하기의 측정 방법으로 측정되는 상기 섬유계 보강재의 제 1 탁도 변화율이 15% 미만이다.
- [0030] [측정 방법]
- [0031] 1) 상기 섬유계 보강재가 물에 1wt%의 농도로, 1000rpm의 속도로, 30분 동안 분산되어, 상기 섬유계 보강재의 수분산액이 얻어진다.
- [0032] 2) 상기 수분산액이 2일 동안 상온에서 방치되고, 120rpm의 속도로 1분 동안 재분산된 후, 상기 수분산액의 제 1 탁도가 측정된다.
- [0033] 3) 상기 수분산액이 6일 동안 상온에서 방치되고, 120rpm의 속도로 1분 동안 재분산된 후, 상기 수분산액의 제 2 탁도가 측정된다.
- [0034] 4) 상기 제 1 탁도 변화율은 상기 제 2 탁도 및 상기 제 1 탁도의 차이를 상기 제 1 탁도로 나눈 값이다.
- [0035] 실시예에 따른 생분해성 성형품은 디올, 방향족 디카르복실산 및 지방족 디카르복실산을 포함하는 폴리에스테르 수지; 및 섬유계 보강재를 포함하는 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물을 포함하고, 하기의 측정 방법으로 측정되는 상기 섬유계 보강재의 제 1 탁도 변화율이 15% 미만이다.
- [0036] [측정 방법]
- [0037] 1) 상기 섬유계 보강재가 물에 1wt%의 농도로, 1000rpm의 속도로, 30분 동안 분산되어, 상기 섬유계 보강재의 수분산액이 얻어진다.
- [0038] 2) 상기 수분산액이 2일 동안 상온에서 방치되고, 120rpm의 속도로 1분 동안 재분산된 후, 상기 수분산액의 제

1 탁도가 측정된다.

[0039] 3) 상기 수분산액이 6일 동안 상온에서 방치되고, 120rpm의 속도로 1분 동안 재분산된 후, 상기 수분산액의 제 2 탁도가 측정된다.

[0040] 4) 상기 제 1 탁도 변화율은 상기 제 2 탁도 및 상기 제 1 탁도의 차이를 상기 제 1 탁도로 나눈 값이다.

발명의 효과

[0041] 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물은 디올, 방향족 디카르복실산 및 지방족 디카르복실산을 포함하는 폴리에스테르 수지; 및 탁도 변화율이 낮은 섬유계 보강재를 포함한다.

[0042] 상기 섬유계 보강재는 상기 디올에 대해서 높은 분산 특성 및 낮은 응집 특성을 가질 수 있다. 이에 따라서, 상기 섬유계 보강재는 상기 디올 내에서 응집되지 않고, 균일하게 분산되어, 상기 폴리에스테르 수지의 제조 공정에 투입될 수 있다.

[0043] 이에 따라서, 상기 섬유계 보강재는 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물 내에 균일하게 분산될 수 있다.

[0044] 상기 섬유계 보강재는 높은 전기 전도도를 가질 수 있다. 또한, 상기 섬유계 보강재는 적절한 종횡비를 가질 수 있다. 상기 섬유계 보강재는 적절한 함량으로 셀페이트 또는 카르복실레이트를 포함할 수 있다. 또한, 상기 섬유계 보강재는 적절한 제타 전위를 가질 수 있다. 또한, 상기 섬유계 보강재는 적절한 유리 전이 온도를 가질 수 있다. 또한, 상기 섬유계 보강재는 적절한 열 분해 시작 온도를 가질 수 있다. 또한, 상기 섬유계 보강재는 적절한 최대 열 분해 온도를 가질 수 있다.

[0045] 이에 따라서, 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물은 향상된 기계적 물성, 향상된 열적 물성, 향상된 광학적 물성 및 향상된 전기적 물성을 가질 수 있다.

[0046] 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물은 사용자의 사용 기간 내에 일정 이상의 기계적 및 화학적 물성을 유지시킬 수 있다.

[0047] 따라서, 실시예에 따른 생분해 필름 및 생분해 성형품은 상기와 같이, 향상된 물성을 가질 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0048] 도 1은 실시예에 따른 폴리에스테르 수지 조성물을 제조하기 위한 장치를 도시한 개략도이다.

도 2는 실시예에 따른 폴리에스테르 수지 조성물에 의해서 형성되는 생분해성 성형품의 일 예를 도시한 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0049] 이하, 구현예를 통해 발명을 상세하게 설명한다. 구현예는 이하에서 개시된 내용에 한정되는 것이 아니라 발명의 요지가 변경되지 않는 한, 다양한 형태로 변형될 수 있다.

[0050] 본 명세서에 있어서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함" 한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한, 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[0051] 또한, 본 명세서에 기재된 구성요소의 물성 값, 치수 등을 나타내는 모든 수치 범위는 특별한 기재가 없는 한 모든 경우에 "약"이라는 용어로 수식되는 것으로 이해하여야 한다.

[0052] 본 명세서에서 제 1, 제 2, 1차, 2차 등의 용어는 다양한 구성요소를 설명하기 위해 사용되는 것이고, 상기 구성요소들은 상기 용어에 의해 한정되지 않는다. 상기 용어들은 하나의 구성요소를 다른 구성요소로 구별하는 목적으로만 사용된다.

[0053] 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물은 생분해성 폴리에스테르 수지를 포함한다. 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물은 상기 생분해성 폴리에스테르 수지를 단독으로 포함하거나, 다른 수지 또는 첨가제와 함께 포함할 수 있다.

[0054] 상기 생분해성 폴리에스테르 수지는 디올, 방향족 디카르복실산 및 지방족 디카르복실산을 포함한다. 상기 생분해성 폴리에스테르 수지는 디올 잔기, 방향족 디카르복실산 잔기 및 지방족 디카르복실산 잔기를 포함한다. 상기 디올 잔기는 상기 디올로부터 유래되고, 상기 방향족 디카르복실산 잔기는 상기 방향족 디카르복실산으로부터

터 유래되고, 상기 지방족 디카르복실산 잔기는 상기 지방족 디카르복실산으로부터 유래된다. 상기 생분해성 폴리에스테르 수지는 디올 성분, 방향족 디카르복실산 성분 및 지방족 디카르복실산 성분을 포함한다. 마찬가지로, 상기 디올 성분은 상기 디올로부터 유래되고, 상기 방향족 디카르복실산 성분은 상기 방향족 디카르복실산으로부터 유래되고, 상기 지방족 디카르복실산 성분은 상기 지방족 디카르복실산으로부터 유래될 수 있다.

- [0055] 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물에 대한 설명에서, 디올 잔기는 디올로 표현될 수 있다. 상기 생분해성 폴리에스테르 수지에서, 디카르복실산 잔기는 디카르복실산으로 표현될 수 있다. 또한, 상기 잔기는 상기 성분으로 표현할 수 있다.
- [0056] 상기 디올은 지방족 디올일 수 있다. 상기 디올은 에탄디올, 1,2-프로판디올, 1,3-프로판디올, 2-메틸-1,3-프로판디올, 2,2-디메틸-1,3-프로판디올, 2,2-디에틸-1,3-프로판디올, 2-에틸-2-이소부틸-1,3-프로판디올, 1,2-부탄디올, 1,4-부탄디올, 1,5-헥산디올, 3-메틸-1,5-헥산디올, 2,2,4-트리메틸-1,3-헥산디올, 1,6-헥산디올, 2-에틸-1,3-헥산디올, 2,4-디메틸-2-에틸-1,3-헥산디올, 2,2,4-트리메틸-1,6-헥산디올, 2-메틸-1,8-옥탄디올, 1,9-노난디올, 1,10-데칸디올 및 1,12-옥타데칸디올 또는 이들의 유도체들로 구성되는 그룹으로부터 적어도 하나 이상 선택될 수 있다.
- [0057] 상기 디올은 1,4-부탄디올, 1,2-에탄디올, 1,3-프로판디올, 디에틸렌글리콜, 네오헥틸글리콜 또는 이들의 유도체들로 구성되는 그룹으로부터 적어도 하나 이상 선택될 수 있다.
- [0058] 상기 디올은 1,4-부탄디올, 1,2-에탄디올, 1,3-프로판디올, 2,3-부탄디올 또는 이들의 유도체들로 구성되는 그룹으로부터 적어도 하나 이상 선택될 수 있다.
- [0059] 상기 디올은 1,4-부탄디올 또는 이의 유도체를 포함할 수 있다.
- [0060] 상기 디올은 바이오매스로 유래될 수 있다.
- [0061] 상기 방향족 디카르복실산은 프탈산, 테레프탈산, 이소프탈산, 1,4-나프탈렌디카복실산, 1,5-나프탈렌디카복실산, 2,6-나프탈렌디카복실산, 1,8-나프탈렌디카복실산, 4,4'-디페닐디카복실산, 4,4'-디페닐에테르디카복실산, 안트라센디카복실산, 페난트렌디카복실산 또는 이들의 유도체들로 구성되는 그룹으로부터 적어도 하나 이상 선택될 수 있다.
- [0062] 상기 방향족 디카르복실산은 테레프탈산, 디메틸 테레프탈레이트, 2,6-나프탈렌 디카르복실산, 이소프탈산 또는 이들의 유도체들로 구성되는 그룹으로부터 적어도 하나 이상 선택될 수 있다.
- [0063] 상기 방향족 디카르복실산은 테레프탈산, 디메틸 테레프탈레이트 또는 이들의 유도체를 포함할 수 있다.
- [0064] 상기 지방족 디카르복실산은 옥살산, 말론산, 석신산, 말레산, 푸마르산, 글루타르산, 아디프산, 피멜산, 서버산, 아젤라산, 세박산, 도데칸디카복실산, 1,4-시클로헥산디카복실산 또는 이들의 유도체들로 구성되는 그룹으로부터 적어도 하나 이상 선택될 수 있다.
- [0065] 상기 지방족 디카르복실산은 아디프산, 숙신산, 세바신산 또는 이들의 유도체들로 구성되는 그룹으로부터 적어도 하나 이상 선택될 수 있다.
- [0066] 상기 지방족 디카르복실산은 아디프산 또는 이의 유도체를 포함할 수 있다.
- [0067] 상기 생분해성 폴리에스테르 수지에서, 상기 디올을 포함하는 전체 디올 잔기 및 상기 방향족 디카르복실산 및 상기 지방족 디카르복실산을 포함하는 전체 디카르복실산 잔기의 몰비는 약 1:0.9 내지 약 1:1.1 일 수 있다. 전체 디올 잔기 및 전체 디카르복실산 잔기의 몰비는 약 1:0.95 내지 약 1:1.05 일 수 있다.
- [0068] 상기 생분해성 폴리에스테르 수지에서, 상기 방향족 디카르복실산 잔기 및 상기 지방족 디카르복실산 잔기의 몰비는 약 3:7 내지 약 7:3일 수 있다. 상기 생분해성 폴리에스테르 수지에서, 상기 방향족 디카르복실산 잔기 및 상기 지방족 디카르복실산 잔기의 몰비는 약 3.3:6.7 내지 약 6.7:3.3일 수 있다. 상기 생분해성 폴리에스테르 수지에서, 상기 방향족 디카르복실산 잔기 및 상기 지방족 디카르복실산 잔기의 몰비는 약 4:6 내지 약 6:4일 수 있다. 상기 생분해성 폴리에스테르 수지에서, 상기 방향족 디카르복실산 잔기 및 상기 지방족 디카르복실산 잔기의 몰비는 약 4.2:5.8 내지 약 5:5일 수 있다.
- [0069] 상기 생분해성 폴리에스테르 수지는 전체 디올을 기준으로 약 90몰% 이상의 함량으로 1,4-부탄디올로부터 유래되는 디올 잔기를 포함할 수 있다. 상기 생분해성 폴리에스테르 수지는 전체 디올을 기준으로 약 95몰% 이상의

함량으로 1,4-부탄디올로부터 유래되는 디올 잔기를 포함할 수 있다. 상기 생분해성 폴리에스테르 수지는 전체 디올을 기준으로 약 98몰% 이상의 함량으로 1,4-부탄디올로부터 유래되는 디올 잔기를 포함할 수 있다.

[0070] 상기 생분해성 폴리에스테르 수지는 전체 디카르복실산을 기준으로 약 30몰% 내지 약 70몰%의 함량으로 테레프탈산 또는 디메틸 테레프탈레이트로부터 유래되는 방향족 디카르복실산 잔기를 포함할 수 있다. 상기 생분해성 폴리에스테르 수지는 전체 디카르복실산을 기준으로 약 35몰% 내지 약 65몰%의 함량으로 테레프탈산 또는 디메틸 테레프탈레이트로부터 유래되는 방향족 디카르복실산 잔기를 포함할 수 있다. 상기 생분해성 폴리에스테르 수지는 전체 디카르복실산을 기준으로 약 40몰% 내지 약 60몰%의 함량으로 테레프탈산 또는 디메틸 테레프탈레이트로부터 유래되는 디카르복실산 잔기를 포함할 수 있다. 상기 생분해성 폴리에스테르 수지는 전체 디카르복실산을 기준으로 약 43몰% 내지 약 55몰%의 함량으로 테레프탈산 또는 디메틸 테레프탈레이트로부터 유래되는 방향족 디카르복실산 잔기를 포함할 수 있다.

[0071] 상기 생분해성 폴리에스테르 수지는 전체 디카르복실산을 기준으로 약 30몰% 내지 약 70몰%의 함량으로 아디프산으로부터 유래되는 지방족 디카르복실산 잔기를 포함할 수 있다. 상기 생분해성 폴리에스테르 수지는 전체 디카르복실산을 기준으로 약 35몰% 내지 약 65몰%의 함량으로 아디프산으로부터 유래되는 지방족 디카르복실산 잔기를 포함할 수 있다. 상기 생분해성 폴리에스테르 수지는 전체 디카르복실산을 기준으로 약 40몰% 내지 약 60몰%의 함량으로 아디프산으로부터 유래되는 지방족 디카르복실산 잔기를 포함할 수 있다. 상기 생분해성 폴리에스테르 수지는 전체 디카르복실산을 기준으로 약 47몰% 내지 약 57몰%의 함량으로 아디프산으로부터 유래되는 지방족 디카르복실산 잔기를 포함할 수 있다.

[0072] 또한, 상기 생분해성 폴리에스테르 수지는 제 1 블록 및 제 2 블록을 포함할 수 있다. 상기 생분해성 폴리에스테르 수지는 상기 제 1 블록 및 상기 제 2 블록이 교대로 결합된 분자 구조를 가질 수 있다.

[0073] 상기 제 1 블록은 상기 디올 잔기 및 상기 방향족 디카르복실산 잔기를 포함할 수 있다. 상기 제 1 블록은 상기 디올 및 상기 방향족 디카르복실산의 에스테르화 반응에 의해서 형성된 것일 수 있다. 상기 제 1 블록은 상기 디올 잔기 및 상기 방향족 디카르복실산 잔기 만을 포함할 수 있다. 상기 제 1 블록은 상기 디올 및 상기 방향족 디카르복실산의 에스테르화 반응에 의해서 형성된 반복 단위 만을 포함할 수 있다. 즉, 상기 제 1 블록은 상기 지방족 디카르복실산 결합되기 전까지의 상기 디올 및 상기 방향족 디카르복실산의 반복 단위의 합을 의미할 수 있다.

[0074] 상기 제 2 블록은 상기 디올 잔기 및 상기 지방족 디카르복실산 잔기를 포함할 수 있다. 상기 제 2 블록은 상기 디올 및 상기 지방족 디카르복실산의 에스테르화 반응에 의해서 형성된 것 일 수 있다. 상기 제 2 블록은 상기 디올 잔기 및 상기 지방족 디카르복실산 잔기 만을 포함할 수 있다. 상기 제 2 블록은 상기 디올 및 상기 지방족 디카르복실산의 에스테르화 반응에 의해서 형성된 반복 단위 만을 포함할 수 있다. 즉, 상기 제 2 블록은 상기 방향족 디카르복실산 결합되기 전까지의 상기 디올 및 상기 지방족 디카르복실산의 반복 단위의 합을 의미할 수 있다.

[0075] 상기 생분해성 폴리에스테르 수지에서, 상기 제 1 블록의 개수(X) 및 상기 제 2 블록의 개수(Y)의 비(X/Y)가 약 0.5 내지 약 1.5일 수 있다. 상기 생분해성 폴리에스테르 수지에서, 상기 제 1 블록의 개수(X) 및 상기 제 2 블록의 개수(Y)의 비(X/Y)가 약 0.6 내지 약 1.4일 수 있다. 상기 생분해성 폴리에스테르 수지에서, 상기 제 1 블록의 개수(X) 및 상기 제 2 블록의 개수(Y)의 비(X/Y)가 약 0.7 내지 약 1.3일 수 있다. 상기 생분해성 폴리에스테르 수지에서, 상기 제 1 블록의 개수(X) 및 상기 제 2 블록의 개수(Y)의 비(X/Y)가 약 0.75 내지 약 1.2일 수 있다. 또한, 상기 생분해성 폴리에스테르 수지에서, 상기 제 1 블록의 개수(X) 및 상기 제 2 블록의 개수(Y)의 비(X/Y)는 0.8 내지 1.1일 수 있다. 상기 제 1 블록의 개수가 상기 제 2 블록의 개수보다 더 작을 수 있다.

[0076] 상기 제 1 블록의 개수는 약 30 내지 약 300일 수 있다. 상기 제 1 블록의 개수는 약 40 내지 약 250일 수 있다. 상기 제 1 블록의 개수는 약 50 내지 약 220일 수 있다. 상기 제 1 블록의 개수는 약 60 내지 약 200일 수 있다. 상기 제 1 블록의 개수는 약 70 내지 약 200일 수 있다. 상기 제 1 블록의 개수는 약 75 내지 약 200일 수 있다.

[0077] 상기 제 1 블록의 개수는 상기 방향족 디카르복실산의 함량, 상기 생분해성 폴리에스테르 수지의 분자량 및 후술되는 중합 공정에 따라서 달라질 수 있다. 즉, 상기 방향족 디카르복실산의 몰비가 높아짐에 따라서, 상기 생분해성 폴리에스테르 수지의 분자량이 커짐에 따라서에 따라서, 상기 제 1 블록의 개수는 많아질 수 있다.

[0078] 상기 제 2 블록의 개수는 약 30 내지 약 300일 수 있다. 상기 제 2 블록의 개수는 약 40 내지 약 250일 수

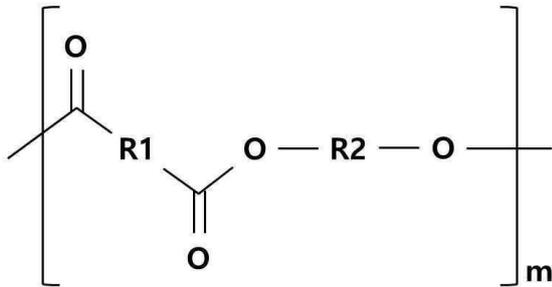
있다. 상기 제 2 블록의 개수는 약 50 내지 약 220일 수 있다. 상기 제 2 블록의 개수는 약 60 내지 약 200일 수 있다. 상기 제 2 블록의 개수는 약 70 내지 약 200일 수 있다. 상기 제 2 블록의 개수는 약 75 내지 약 200일 수 있다.

[0079] 상기 제 2 블록의 개수는 상기 지방족 디카르복실산의 함량, 상기 생분해성 폴리에스테르 수지의 분자량 및 후술되는 중합 공정에 따라서 달라질 수 있다. 즉, 상기 지방족 디카르복실산의 몰비가 높아짐에 따라서, 상기 생분해성 폴리에스테르 수지의 분자량이 커짐에 따라서, 상기 제 1 블록의 개수는 많아질 수 있다.

[0080] 상기 생분해성 폴리에스테르 수지가 상기 범위로 상기 제 1 블록 및 상기 제 2 블록을 포함할 때, 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물은 적절한 기계적 강도를 가지면서, 적절한 생분해도를 가질 수 있다. 또한, 상기 생분해성 폴리에스테르 수지가 상기 범위로 상기 제 1 블록 및 상기 제 2 블록을 포함할 때, 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물은 향상된 유연성을 가지면서, 동시에, 향상된 강성을 가질 수 있다. 이에 따라서, 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물은 사출품 등에 용이하게 사용될 수 있다. 또한, 상기 생분해성 폴리에스테르 수지가 상기 범위로 상기 제 1 블록 및 상기 제 2 블록을 포함할 때, 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물은 자외선 등에 적절한 내구성을 가지면서, 동시에 적절한 생분해성을 가질 수 있다.

[0081] 상기 제 1 블록은 하기의 화학식 1로 표시될 수 있다.

[0082] [화학식 1]



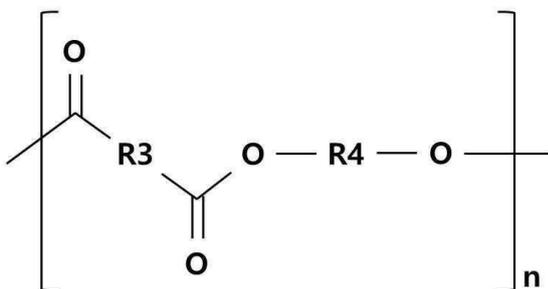
[0083]

[0084] 여기서, 상기 R1은 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20개인 아릴렌기이고, 상기 R2는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20개인 알킬렌기이고, 상기 m은 1 내지 20일 수 있다.

[0085] 상기 R1은 치환 또는 비치환된 페닐렌기이고, 상기 R2는 부틸렌기일 수 있다.

[0086] 상기 제 2 블록은 하기의 화학식 2로 표시될 수 있다.

[0087] [화학식 2]



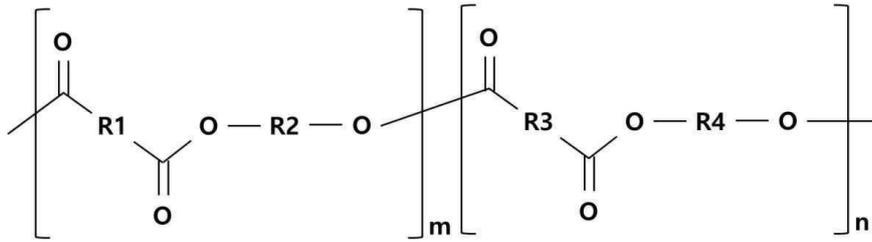
[0088]

[0089] 여기서, 상기 R3 및 상기 R4는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20개인 알킬렌기이고, 상기 n은 1 내지 20일 수 있다.

[0090] 상기 R3 및 상기 R4는 부틸렌기일 수 있다.

[0091] 상기 생분해성 폴리에스테르 수지는 상기 제 1 블록 및 상기 제 2 블록이 서로 교대로 결합된 구조를 가질 수 있다. 상기 생분해성 폴리에스테르 수지는 하기의 화학식 3으로 표시될 수 있다.

[0092] [화학식 3]



[0093]

[0094] 여기서, 상기 R1은 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20개인 아릴렌기이고, 상기 R2는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20개인 알킬렌기이고, 상기 m은 1 내지 20일 수 있다. 또한, 상기 R3 및 상기 R4는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20개인 알킬렌기이고, 상기 n은 1 내지 20일 수 있다.

[0095] 상기 디올 잔기는 1,4-부탄디올 또는 이의 유도체의 잔기를 포함하고, 상기 방향족 디카르복실산 잔기는 테레프탈산 또는 이의 유도체의 잔기를 포함하며, 상기 지방족 디카르복실산 잔기는 아디프산 또는 이의 유도체의 잔기를 포함할 수 있다.

[0096] 예컨대, 상기 생분해성 폴리에스테르 수지는 1,4-부탄디올 또는 이의 유도체의 잔기 및 테레프탈산, 또는 이의 유도체의 잔기를 포함하는 제 1 블록을 포함할 수 있다.

[0097] 또는, 상기 생분해성 폴리에스테르 수지는 1,4-부탄디올 또는 이의 유도체의 잔기 및 디메틸 테레프탈레이트, 또는 이의 유도체의 잔기를 포함하는 제 1 블록을 포함할 수 있다.

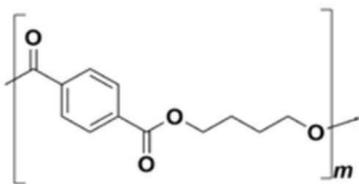
[0098] 상기 생분해성 폴리에스테르 수지는 1,4-부탄디올 또는 이의 유도체의 잔기 및 아디프산, 또는 이의 유도체의 잔기를 포함하는 제 2 블록을 포함할 수 있다.

[0099] 또는, 상기 생분해성 폴리에스테르 수지는 1,4-부탄디올 또는 이의 유도체의 잔기 및 숙신산, 또는 이의 유도체의 잔기를 포함하는 제 2 블록을 포함할 수 있다.

[0100] 본 발명의 구현예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지는 1,4-부탄디올 또는 이의 유도체의 잔기 및 테레프탈산, 또는 이의 유도체의 잔기를 포함하는 제 1 블록; 및 1,4-부탄디올 또는 이의 유도체의 잔기 및 아디프산 또는 이의 유도체의 잔기를 포함하는 제 2 블록;를 포함할 수 있다.

[0101] 상기 제 1 블록은 하기의 화학식 4로 표시되고, 상기 제 2 블록은 하기의 화학식 5로 표시될 수 있다.

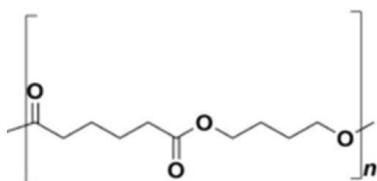
[0102] [화학식 4]



[0103]

[0104] 여기서, 상기 m은 1 내지 20일 수 있다.

[0105] [화학식 5]

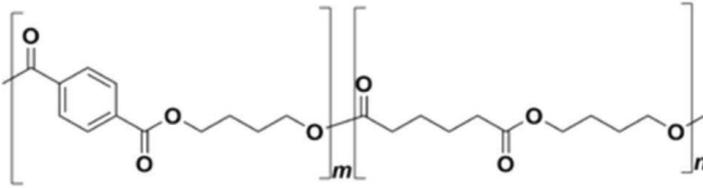


[0106]

[0107] 여기서, 상기 n은 1 내지 20일 수 있다.

[0108] 상기 생분해성 폴리에스테르 수지는 하기의 화학식 6으로 표시될 수 있다.

[0109] [화학식 6]



- [0110]
- [0111] 여기서, 상기 m은 1 내지 20이고, 상기 n은 1 내지 20일 수 있다.
- [0112] 상기 제 1 블록 및 제 2 블록이 상기 구성을 만족하는 경우 생분해성 및 수분해성이 우수하면서도 물성이 향상된 생분해성 폴리에스테르 시트, 필름 또는 성형품을 제공하는 데 더욱 유리 할 수 있다.
- [0113] 또한, 상기 생분해성 폴리에스테르 수지가 상기 범위로 상기 제 1 블록 및 상기 제 2 블록을 포함할 때, 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물은 적절한 기계적 물성 및 적절한 내 UV 특성을 가질 수 있다.
- [0114] 상기 제 1 블록 및 상기 제 2 블록이 상기와 같은 특징을 가지기 때문에, 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물의 기계적 물성을 향상시킬 수 있다.
- [0115] 상기 제 1 블록 및 상기 제 2 블록이 상기와 같은 특징을 가지기 때문에, 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물은 적절한 내 UV 특성을 가질 수 있다.
- [0116] 상기 제 1 블록 및 상기 제 2 블록이 상기와 같은 특징을 가지기 때문에, 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물은 적절한 생분해 속도를 가질 수 있다.
- [0117] 상기 제 1 블록 및 상기 제 2 블록이 상기와 같은 특징을 가지기 때문에, 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물은 적절한 가수 분해 속도를 가질 수 있다.
- [0118] 상기 생분해성 폴리에스테르 수지는 분지체를 더 포함할 수 있다. 상기 분지체는 3가 이상의 알콜 및/또는 3가 이상의 카르복실산을 포함할 수 있다. 상기 분지체는 상기 디올, 상기 방향족 디카르복실산 및 상기 지방족 디카르복실산과 반응할 수 있다. 이에 따라서, 상기 분지체는 상기 생분해성 폴리에스테르 수지에 분자 구조의 일부로 포함될 수 있다.
- [0119] 상기 3가 이상의 알콜은 글리세롤, 펜타에리스리톨 또는 트리메틸올프로판으로 구성되는 그룹으로부터 적어도 하나 이상 선택될 수 있다.
- [0120] 상기 3가 이상의 카르복실산은 메탄트리카르복실산(methane tricarboxylic acid), 에탄트리카르복실산(ethanetricarboxylic acid), 시트르산(citric acid), 벤젠-1,3,5-트리카르복실산(benzene-1,3,5-tricarboxylic acid) 5-суль포-1,2,4-벤젠트리카르복실산(5-sulfo-1,2,4-benzenetricarboxylic acid), 에탄-1,1,2,2-테트라카르복실산(ethane-1,1,2,2-tetracarboxylic acid), 프로판-1,1,2,3-테트라카르복실산(propane-1,1,2,3-tetracarboxylic acid), 부탄-1,2,3,4-테트라카르복실산(butane-1,2,3,4-tetracarboxylic acid), 시클로펜탄-1,2,3,4-테트라카르복실산(cyclopentane-1,2,3,4-tetracarboxylic acid) 또는 벤젠-1,2,4,5-테트라카르복실산(benzene-1,2,4,5-tetracarboxylic acid)으로 구성되는 그룹으로부터 적어도 하나 이상 선택될 수 있다.
- [0121] 상기 분지체는 상기 생분해성 폴리에스테르 수지 전체를 기준으로 약 0.03wt% 내지 약 5wt%의 함량으로 상기 생분해성 폴리에스테르 수지에 포함될 수 있다. 상기 분지체는 상기 생분해성 폴리에스테르 수지 전체를 기준으로 약 0.04wt% 내지 약 3wt%의 함량으로 상기 생분해성 폴리에스테르 수지에 포함될 수 있다. 상기 분지체는 상기 생분해성 폴리에스테르 수지 전체를 기준으로 약 0.05wt% 내지 약 1wt%의 함량으로 상기 생분해성 폴리에스테르 수지에 포함될 수 있다.
- [0122] 상기 생분해성 폴리에스테르 수지는 상기 분지체를 상기의 범위로 포함하기 때문에, 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물은 적절한 기계적 특성 및 적절한 생분해성을 가질 수 있다.
- [0123] 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물은 상기 생분해성 수지를 전체 조성물 중량 기준으로 약 30wt% 이상의 함량으로 포함할 수 있다. 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물은 상기 생분해성 수지를 전체 조성물 중량 기준으로 약 50wt% 이상의 함량으로 포함할 수 있다. 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물은 상기 생분해성 수지를 전체 조성물 중량 기준으로 약 70wt% 이상의 함량으로 포함할 수 있다. 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물은 상기 생분해성 수지를 전체 조성물 중량 기준으로 약

80wt% 이상의 함량으로 포함할 수 있다. 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물은 상기 생분해성 수지를 전체 조성물 중량 기준으로 약 90wt% 이상의 함량으로 포함할 수 있다. 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물은 상기 생분해성 수지를 전체 조성물 중량 기준으로 약 95wt% 이상의 함량으로 포함할 수 있다. 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물은 상기 생분해성 수지를 전체 조성물 중량 기준으로 약 99wt% 이상의 함량으로 포함할 수 있다. 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물에 상기 생분해성 수지의 함량의 최대는 전체 조성물 중량 기준으로 약 100wt%일 수 있다.

[0124] 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물은 보강재를 더 포함할 수 있다. 상기 보강재는 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물 및 이에 의해서 제조되는 필름 또는 성형품의 기계적 물성을 향상시킬 수 있다. 또한, 상기 보강재는 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물의 자외선에 의한 변형 특성을 조절할 수 있다. 또한, 상기 보강재는 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물의 가수분해 특성을 조절할 수 있다. 또한, 상기 보강재는 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지의 생분해성을 조절할 수 있다.

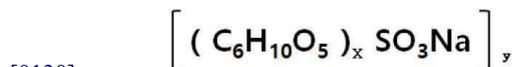
[0125] 상기 보강재는 바이오 매스로부터 유래되는 섬유일 수 있다. 상기 보강재는 유기물질로 이루어진 섬유일 수 있다. 즉, 상기 보강재는 섬유계 보강재일 수 있다. 상기 섬유계 보강재는 나노 셀룰로오스 일 수 있다.

[0126] 상기 나노 셀룰로오스는 나노 결정 셀룰로오스, 셀룰로오스 나노파이버, 마이크로피브릴화 셀룰로오스, 하이드록시메틸 셀룰로오스, 하이드록시에틸 셀룰로오스, 하이드록시프로필 셀룰로오스, 하이드록시프로필메틸 셀룰로오스, 셀룰로오스 아세테이트, 메틸 셀룰로오스, 에틸 셀룰로오스, 프로필 셀룰로오스, 부틸 셀룰로오스, 펜틸 셀룰로오스, 헥실 셀룰로오스 또는 사이클로헥실 셀룰로오스로 이루어 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.

[0127] 상기 나노 셀룰로오스는 이온 결합된 금속을 포함할 수 있다. 상기 나노 결정 셀룰로오스는 알칼리 금속을 포함할 수 있다. 상기 나노 셀룰로오스는 나트륨 원소를 포함할 수 있다. 또한, 상기 나노 셀룰로오스는 황산 염(sulphate)을 포함할 수 있다. 상기 나노 셀룰로오스는 카르복실산 염을 포함할 수 있다. 상기 나노 셀룰로오스는 셀룰로오스 황산 수소 나트륨(Cellulose hydrogen sulphate sodium salt)일 수 있다.

[0128] 상기 나노 셀룰로오스는 하기의 화학식 7로 표시될 수 있다.

[0129] [화학식 7]



[0131] 여기서, 상기 x는 1 내지 35이고, 상기 y는 1 내지 10일 수 있다. 상기 x는 15 내지 35이고, 상기 y는 1 내지 10일 수 있다.

[0132] 상기 나노 셀룰로오스는 약 200m²/g 내지 약 600m²/g의 비표면적을 가질 수 있다. 상기 나노 셀룰로오스는 약 250m²/g 내지 약 500m²/g의 비표면적을 가질 수 있다.

[0133] 상기 나노 셀룰로오스의 중량 평균 분자량은 약 10000g/mol 내지 약 70000g/mol일 수 있다. 상기 나노 셀룰로오스의 중량 평균 분자량은 약 11000g/mol 내지 약 60000g/mol일 수 있다.

[0134] 상기 나노 셀룰로오스의 함수율(moisture content)은 약 2wt% 내지 약 8wt%일 수 있다. 상기 나노 셀룰로오스의 함수율은 약 4wt% 내지 약 6wt%일 수 있다.

[0135] 상기 나노 셀룰로오스의 평균 직경은 약 0.5nm 내지 약 20nm일 수 있다. 상기 나노 셀룰로오스의 평균 직경은 약 1nm 내지 약 15nm일 수 있다. 상기 나노 셀룰로오스의 평균 직경은 약 1.5nm 내지 약 12nm일 수 있다. 상기 나노 셀룰로오스의 평균 직경은 약 2nm 내지 약 11nm일 수 있다.

[0136] 상기 나노 셀룰로오스의 평균 길이는 약 20nm 내지 약 300nm일 수 있다. 상기 나노 셀룰로오스의 평균 길이는 약 30nm 내지 약 500nm일 수 있다. 상기 나노 셀룰로오스의 평균 길이는 약 30nm 내지 약 180nm일 수 있다. 상기 나노 셀룰로오스의 평균 길이는 약 35nm 내지 약 150nm일 수 있다. 상기 나노 셀룰로오스의 평균 길이는 약 100nm 내지 약 300nm일 수 있다.

[0137] 상기 나노 셀룰로오스의 중형비(평균 길이/평균 직경)는 약 10 내지 약 50일 수 있다. 상기 나노 셀룰로오스의 중형비는 약 20 내지 약 40일 수 있다. 상기 나노 셀룰로오스의 중형비는 약 25 내지 약 35일 수 있다.

[0138] 상기 나노 셀룰로오스는 상기와 같은 평균 직경, 평균 길이 및 중형비를 가지기 때문에, 실시예에 따른 생분해성 수지 조성물의 기계적 물성을 효율적으로 보강할 수 있다.

- [0139] 특히, 상기 나노 셀룰로오스의 직경 및 길이가 상기 범위를 만족함으로써, 생분해성 폴리에스테르 수지, 또는 이를 이용하여 얻은 생분해성 폴리에스테르 시트, 필름 및 성형품의 생분해성 및 물성을 더욱 향상시킬 수 있다
- [0140] 상기 나노 셀룰로오스의 직경 및 길이는 물에 분산된 상태에서, 원자력간 현미경(atomic force microscopy)에 의해서 측정될 수 있다.
- [0141] 상기 나노 셀룰로오스의 황 함량은 상기 나노 셀룰로오스 전체를 기준으로 약 0.05wt% 내지 약 1.2wt%일 수 있다. 상기 나노 셀룰로오스의 황 함량은 상기 나노 셀룰로오스 전체를 기준으로 약 0.1wt% 내지 약 1.1wt%일 수 있다. 상기 나노 셀룰로오스의 황 함량은 상기 나노 셀룰로오스 전체를 기준으로 약 0.5wt% 내지 약 1.5wt%일 수 있다.
- [0142] 상기 나노 셀룰로오스의 황 함량은 ASTM D2622에 의해서 측정될 수 있다.
- [0143] 상기 나노 셀룰로오스는 표면 처리제를 포함할 수 있다. 상기 표면 처리제는 셀페이트 또는 카르복실레이트로 구성되는 그룹으로부터 적어도 하나 이상을 포함할 수 있다. 즉, 상기 나노 셀룰로오스는 상기 셀페이트 또는 카르복실레이트에 의해서 표면처리될 수 있다.
- [0144] 상기 표면 처리제의 함량은 약 0.05 mol/kg 내지 약 1 mol/kg일 수 있다. 상기 표면 처리제의 함량은 약 0.1 mol/kg 내지 약 0.5 mol/kg일 수 있다. 상기 표면 처리제의 함량은 약 0.2 mol/kg 내지 약 0.4 mol/kg일 수 있다.
- [0145] 상기 나노 셀룰로오스는 약 0.05 mol/kg 내지 약 1 mol/kg의 함량으로 셀페이트를 포함할 수 있다. 상기 나노 셀룰로오스는 약 0.1 mol/kg 내지 약 0.5 mol/kg의 함량으로 셀페이트를 포함할 수 있다. 상기 나노 셀룰로오스는 약 0.15 mol/kg 내지 약 0.4 mol/kg의 함량으로 셀페이트를 포함할 수 있다. 상기 나노 셀룰로오스는 약 0.2 mol/kg 내지 약 0.3 mol/kg의 함량으로 셀페이트를 포함할 수 있다.
- [0146] 상기 셀페이트의 함량은 푸리에 변환 적외선 분광법(FTIR, fourier transform infrared spectroscopy)에 의해서 측정될 수 있다.
- [0147] 상기 나노 셀룰로오스는 약 0.05 mol/kg 내지 약 1 mol/kg의 함량으로 카르복실레이트(carboxylate)를 포함할 수 있다. 상기 나노 셀룰로오스는 약 0.1 mol/kg 내지 약 0.5 mol/kg의 함량으로 카르복실레이트(carboxylate)를 포함할 수 있다. 상기 나노 셀룰로오스는 약 0.1 mol/kg 내지 약 0.4 mol/kg의 함량으로 카르복실레이트(carboxylate)를 포함할 수 있다. 상기 나노 셀룰로오스는 약 0.1 mol/kg 내지 약 0.3 mol/kg의 함량으로 카르복실레이트(carboxylate)를 포함할 수 있다.
- [0148] 상기 카르복실레이트의 함량은 푸리에 변환 적외선 분광법에 의해서 측정될 수 있다.
- [0149] 상기 나노 셀룰로오스는 히드록실기 기준 카르복실기 강도를 가질 수 있다.
- [0150] 상기 히드록실기 기준 카르복실기 강도는 하기의 측정 방법 2에 의해서 측정될 수 있다.
- [0151] [측정 방법 2]
- [0152] 1) 상기 나노 셀룰로오스가 물에 약 1wt%의 농도로 분산되어, 상기 나노 셀룰로오스의 수분산액이 얻어진다.
- [0153] 2) 적외선 분광법에 의해서, 상기 나노 셀룰로오스의 수분산액의 적외선 흡광 스펙트럼이 얻어진다.
- [0154] 3) 상기 적외선 흡광 스펙트럼에서, 2782cm^{-1} 내지 2991cm^{-1} 의 파수에서 제 1 피크가 얻어지고, 1531cm^{-1} 내지 1769cm^{-1} 의 파수에서 제 2 피크가 얻어진다.
- [0155] 4) 상기 히드록실기 기준 카르복실기 강도는 상기 제 2 피크의 최대 흡광도를 상기 제 1 피크의 최대 흡광도로 나눈 값이다.
- [0156] 상기 적외선 흡수 스펙트럼은 적외선 분광 광도계(Fourier Transform Infrared Spectrometer)에 의해서 측정될 수 있다. 상기 적외선 분광 광도계는 PerkinElmer사의 스펙트럼 2, 스펙트럼 3 또는 스포트라이트 200i/400i로 구성되는 그룹으로부터 선택될 수 있다.
- [0157] 상기 히드록실기 기준 카르복실기 강도는 0.2 내지 0.8일 수 있다. 상기 히드록실기 기준 카르복실기 강도는 0.25 내지 0.75일 수 있다. 상기 히드록실기 기준 카르복실기 강도는 0.2 내지 0.6일 수 있다. 상기 히드록실기 기준 카르복실기 강도는 0.5 내지 0.8일 수 있다.

- [0158] 상기 나노 셀룰로오스는 상기와 같은 범위로, 상기 히드록실기 기준 카르복실기 강도를 가지기 때문에, 적절한 히드록실기 함량과 적절한 카르복실기 함량을 가질 수 있다. 이에 따라서, 상기 나노 셀룰로오스는 실시예에 따른 생분해성 수지 조성물에 균일하게 분산되면서, 상기 생분해성 수지에 포함된 고분자와 높은 결합력을 가질 수 있다. 이에 따라서, 상기 나노 셀룰로오스는 실시예에 따른 생분해성 수지 조성물의 기계적 물성을 향상시킬 수 있다.
- [0159] 상기 나노 셀룰로오스의 pH는 5 내지 7일 수 있다. 상기 나노 셀룰로오스의 pH는 6 내지 7일 수 있다. 상기 나노 셀룰로오스의 pH는 5 내지 8일 수 있다.
- [0160] 상기 나노 셀룰로오스의 제타 전위는 약 -60 mV 내지 약 -20 mV일 수 있다. 상기 나노 셀룰로오스의 제타 전위는 약 -50 mV 내지 약 -25 mV일 수 있다. 상기 나노 셀룰로오스의 제타 전위는 약 -45 mV 내지 약 -30 mV일 수 있다. 상기 나노 셀룰로오스의 제타 전위는 약 -60 mV 내지 약 -25 mV일 수 있다. 상기 나노 셀룰로오스의 제타 전위는 약 -55mV 내지 약 -30mV일 수 있다.
- [0161] 상기 셀룰로오스의 제타 전위는 제타포텐셜 측정기(예를 들어, Zetasizer Nano ZS, 말번사)에 의해서 측정될 수 있다.
- [0162] 상기 나노 셀룰로오스는 상기와 같은 범위로, 황, 셀레이트, 카르복실레이트, pH 및 제타 전위를 가지기 때문에, 물 또는 알콜 등에 향상된 분산 특성을 가질 수 있다.
- [0163] 상기 나노 셀룰로오스의 전도도는 약 50 μ S/cm 내지 약 2000 μ S/cm일 수 있다. 상기 나노 셀룰로오스의 전도도는 약 100 μ S/cm 내지 약 1000 μ S/cm일 수 있다. 상기 나노 셀룰로오스의 전도도는 약 150 μ S/cm 내지 약 1000 μ S/cm일 수 있다. 상기 나노 셀룰로오스의 전도도는 약 200 μ S/cm 내지 약 1000 μ S/cm일 수 있다.
- [0164] 상기 나노 셀룰로오스가 약 2wt%의 농도로 물에 분산된 상태에서, 상기 전도도는 pH 미터에 의해서 측정될 수 있다.
- [0165] 상기 나노 셀룰로오스가 상기와 같은 전도도를 가지기 때문에, 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물은 향상된 전기적 특성을 가질 수 있다.
- [0166] 상기 나노 셀룰로오스의 유리 전이 온도는 약 70 $^{\circ}$ C 내지 약 110 $^{\circ}$ C일 수 있다. 상기 나노 셀룰로오스의 유리 전이 온도는 약 80 $^{\circ}$ C 내지 약 100 $^{\circ}$ C일 수 있다. 상기 나노 셀룰로오스의 유리 전이 온도는 약 85 $^{\circ}$ C 내지 약 95 $^{\circ}$ C일 수 있다. 상기 나노 셀룰로오스의 유리 전이 온도는 약 80 $^{\circ}$ C 내지 약 95 $^{\circ}$ C일 수 있다. 상기 나노 셀룰로오스의 유리 전이 온도는 약 85 $^{\circ}$ C 내지 약 100 $^{\circ}$ C일 수 있다.
- [0167] 상기 유리 전이 온도는 시차 주사 열량계에 의해서 측정될 수 있다.
- [0168] 상기 나노 셀룰로오스의 열 분해 시작 온도는 약 190 $^{\circ}$ C 내지 약 250 $^{\circ}$ C일 수 있다. 상기 나노 셀룰로오스의 열 분해 시작 온도는 약 200 $^{\circ}$ C 내지 약 240 $^{\circ}$ C일 수 있다. 상기 나노 셀룰로오스의 열 분해 시작 온도는 약 210 $^{\circ}$ C 내지 약 230 $^{\circ}$ C일 수 있다. 상기 나노 셀룰로오스의 열 분해 시작 온도는 약 210 $^{\circ}$ C 내지 약 250 $^{\circ}$ C일 수 있다.
- [0169] 상기 나노 셀룰로오스의 최대 열 분해 온도는 약 290 $^{\circ}$ C 내지 약 380 $^{\circ}$ C일 수 있다. 상기 나노 셀룰로오스의 최대 열 분해 온도는 약 300 $^{\circ}$ C 내지 약 360 $^{\circ}$ C일 수 있다. 상기 나노 셀룰로오스의 최대 열 분해 온도는 약 310 $^{\circ}$ C 내지 약 360 $^{\circ}$ C일 수 있다. 상기 나노 셀룰로오스의 최대 열 분해 온도는 약 315 $^{\circ}$ C 내지 약 360 $^{\circ}$ C일 수 있다. 상기 나노 셀룰로오스의 최대 열 분해 온도는 약 320 $^{\circ}$ C 내지 약 360 $^{\circ}$ C일 수 있다.
- [0170] 상기 열 분해 시작 온도 및 상기 최대 열 분해 온도는 열중량분석기에 의해서 측정될 수 있다.
- [0171] 상기 셀룰로오스 나노 결정 시료는 열 중량 분석기(TGA Q500 V20, TA instruments사)에 배치되고, 약 150 $^{\circ}$ C 부터 약 600 $^{\circ}$ C의 온도까지 약 10 $^{\circ}$ C/분의 속도로 질소 기체 분위기에서 승온될 수 있다. 이때, 상기 열 분해 시작 온도는 상기 시료의 중량이 약 4wt% 만큼 감소된 후, 열 분해가 시작할 때의 온도일 수 있다. 또한, 상기 최대 열 분해 온도는 온도 변화에 대한 상기 시료의 중량 감소율이 가장 클 때의 온도일 수 있다.
- [0172] 상기 나노 셀룰로오스는 상기와 같은 범위로, 유리 전이 온도, 열 분해 시작 온도 및 최대 열 분해 온도를 가지기 때문에, 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물은 향상된 내열 특성을 가질 수 있다.
- [0173] 또한, 상기 나노 셀룰로오스는 상기와 같이, 향상된 내열 특성을 가지기 때문에, 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물이 제조되는 과정에서, 탄화물의 생성을 방지할 수 있다.
- [0174] 이에 따라서, 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물은 향상된 외관을 가질 수 있다.

- [0175] 상기 나노 셀룰로오스는 제 1 탁도 변화율을 가질 수 있다.
- [0176] 상기 나노 셀룰로오스의 탁도는 하기와 같은 방법에 의해서 측정될 수 있다.
- [0177] 먼저, 상기 나노 셀룰로오스가 물에 분산되고, 수분산액이 얻어진다. 상기 수분산액은 약 1wt%의 농도로 상기 나노 셀룰로오스를 포함할 수 있다. 상기 수분산액은 약 0.5wt%의 농도로 상기 나노 셀룰로오스를 포함할 수 있다. 상기 수분산액은 약 1.5wt%의 농도로 상기 나노 셀룰로오스를 포함할 수 있다.
- [0178] 상기 물 및 상기 나노 셀룰로오스가 충분히 혼합되어, 상기 수분산액이 제조될 수 있다. 상기 나노 셀룰로오스 및 상기 물은 약 1000rpm의 속도로, 약 30분 이상 분산되어 상기 수분산액이 제조될 수 있다.
- [0179] 상기 나노 셀룰로오스가 상기 물에 약 1wt%의 농도로, 약 1000rpm의 속도로, 약 30분 동안 분산되어, 상기 나노 셀룰로오스의 수분산액이 얻어질 수 있다.
- [0180] 이후, 상기 수분산액은 약 1시간 동안 안정화되고, 약 120rpm의 속도로 약 1 분동안 재분산된 후, 상기 수분산액의 초기 탁도가 측정될 수 있다.
- [0181] 또한, 상기 수분산액은 약 2일 동안 상온에서 방치되고, 약 120rpm의 속도로 약 1 분동안 재분산된 후, 상기 수분산액의 제 1 탁도가 측정될 수 있다.
- [0182] 또한, 상기 수분산액은 약 4일 동안 상온에서 방치되고, 약 120rpm의 속도로 약 1 분동안 재분산된 후, 상기 수분산액의 제 3 탁도가 측정될 수 있다.
- [0183] 또한, 상기 수분산액은 약 6일 동안 상온에서 방치되고, 약 120rpm의 속도로 약 1 분동안 재분산된 후, 상기 수분산액의 제 2 탁도가 측정될 수 있다.
- [0184] 상기 나노 셀룰로오스는 제 1 탁도 변화율을 가질 수 있다.
- [0185] 상기 제 1 탁도 변화율은 상기 제 2 탁도 및 상기 제 1 탁도의 차이를 상기 제 1 탁도로 나눈 값이다.
- [0186] 상기 제 1 탁도 변화율은 하기의 수식 1에 의해서 도출될 수 있다.
- [0187] [수식 1]
- [0188] 제 1 탁도 변화율 = |제 2 탁도 - 제 1 탁도| / 제 1 탁도
- [0189] 상기 제 1 탁도 변화율은 약 20% 미만일 수 있다. 상기 제 1 탁도 변화율은 약 10% 미만일 수 있다. 상기 제 1 탁도 변화율은 약 15% 미만일 수 있다. 제 1 탁도 변화율은 약 7% 미만일 수 있다. 상기 제 1 탁도 변화율은 약 5% 미만일 수 있다.
- [0190] 상기 섬유계 보강재는 제 2 탁도 변화율을 가질 수 있다.
- [0191] 상기 제 2 탁도 변화율은 상기 제 1 탁도 및 상기 초기 탁도의 차이를 상기 제 1 탁도로 나눈 값이다.
- [0192] 상기 제 2 탁도 변화율은 하기의 수식 2에 의해서 도출될 수 있다.
- [0193] [수식 2]
- [0194] 제 2 탁도 변화율 = |초기 탁도 - 제 1 탁도| / 제 1 탁도
- [0195] 상기 제 2 탁도 변화율은 약 20% 미만일 수 있다. 상기 제 2 탁도 변화율은 약 25% 미만일 수 있다. 제 2 탁도 변화율은 약 17% 미만일 수 있다. 상기 제 2 탁도 변화율은 약 15% 미만일 수 있다.
- [0196] 상기 제 1 탁도는 약 100 NTU 내지 약 300 NTU일 수 있다. 상기 제 1 탁도는 약 120 NTU 내지 약 270 NTU일 수 있다. 상기 제 1 탁도는 약 70 NTU 내지 약 110 NTU일 수 있다. 상기 제 1 탁도는 약 80 NTU 내지 약 100 NTU일 수 있다.
- [0197] 상기 제 2 탁도는 약 95 NTU 내지 약 295 NTU일 수 있다. 상기 제 2 탁도는 약 115 NTU 내지 약 265 NTU일 수 있다. 상기 제 2 탁도는 약 70 NTU 내지 약 110 NTU일 수 있다. 상기 제 2 탁도는 약 77 NTU 내지 약 97 NTU일 수 있다.
- [0198] 상기 제 3 탁도는 약 95 NTU 내지 약 295 NTU일 수 있다. 상기 제 3 탁도는 약 115 NTU 내지 약 265 NTU일 수 있다. 상기 제 3 탁도는 약 70 NTU 내지 약 110 NTU일 수 있다. 상기 제 3 탁도는 약 77 NTU 내지 약 97 NTU일 수 있다.

- [0199] 상기 초기 탁도는 약 230 NTU 내지 약 350 NTU일 수 있다. 상기 초기 탁도는 약 90 NTU 내지 약 115 NTU일 수 있다. 상기 초기 탁도는 약 450 NTU 내지 약 550 NTU일 수 있다.
- [0200] 상기 수분산액의 탁도는 탁도계에 의해서 측정될 수 있다. 상기 수분산액의 탁도는 산란광 측정 방법에 의해서 측정될 수 있다.
- [0201] 투광부에 90°의 각도에 배치한 수광부에서 교정된 광학계의 탁도 검출기에 탁도 물질을 포함한 검수가 존재하면, 탁도에 비례한 산란광이 발생하므로, 이 산란광을 측정하는 것으로 특히 저농도의 탁도를 감도 좋게 측정할 수 있다.
- [0202] 상기 산란광 측정방법은 상기 수분산액 한쪽 면에 광을 주사하여 액중의 입자에 부딪쳐 산란되는 산란광을 90° 각도에서 측정할 수 있다.
- [0203] 상기 섬유계 보강재는 상기와 같이 탁도 및 탁도 변화율을 가지기 때문에, 향상된 분산 특성 및 낮은 응집성을 가진다. 또한, 상기 섬유계 보강재는 상기와 같은 범위로 탁도 변화율을 가지기 때문에, 향상된 분산 특성 및 낮은 응집성을 장기간 유지할 수 있다.
- [0204] 상기 나노 셀룰로오스는 상기 생분해성 폴리에스테르 수지 100 중량부를 기준으로 약 0.01 중량부 내지 약 2 중량부의 함량으로 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물에 포함될 수 있다. 상기 나노 셀룰로오스는 상기 생분해성 폴리에스테르 수지 100 중량부를 기준으로 약 0.03 중량부 내지 약 1.5 중량부의 함량으로 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물에 포함될 수 있다. 상기 나노 셀룰로오스는 상기 생분해성 폴리에스테르 수지 100 중량부를 기준으로 약 0.04 중량부 내지 약 1.2 중량부의 함량으로 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물에 포함될 수 있다. 상기 나노 셀룰로오스는 상기 생분해성 폴리에스테르 수지 100 중량부를 기준으로 약 0.05 중량부 내지 약 1 중량부의 함량으로 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물에 포함될 수 있다.
- [0205] 상기 나노 셀룰로오스는 상기와 같은 특징을 가지기 때문에, 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물에 균일하게 분산될 수 있다.
- [0206] 상기 나노 셀룰로오스는 상기와 같은 특징을 가지기 때문에, 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물의 기계적 물성을 향상시킬 수 있다.
- [0207] 또한, 상기 나노 셀룰로오스는 결정 핵제 기능을 수행하여, 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물의 결정화 속도를 향상시킬 수 있다. 이에 따라서, 상기 나노 셀룰로오스는 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물의 결정화 온도를 증가시킬 수 있다.
- [0208] 상기 나노 셀룰로오스는 상기와 같은 특징을 가지기 때문에, 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물은 적절한 내 UV 특성을 가질 수 있다.
- [0209] 상기 나노 셀룰로오스는 상기와 같은 특징을 가지기 때문에, 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물은 적절한 생분해 속도를 가질 수 있다.
- [0210] 상기 나노 셀룰로오스는 상기와 같은 특징을 가지기 때문에, 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물은 적절한 가수 분해 속도를 가질 수 있다.
- [0211] 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물은 금속염을 포함할 수 있다.
- [0212] 상기 금속염은 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물 전체 중량을 기준으로 약 0.1ppm 내지 약 1000ppm의 함량으로 포함될 수 있다. 상기 금속염은 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물 전체 중량을 기준으로 약 1ppm 내지 약 500ppm의 함량으로 포함될 수 있다. 상기 금속염은 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물 전체 중량을 기준으로 약 1ppm 내지 약 100ppm의 함량으로 포함될 수 있다. 상기 금속염은 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물 전체 중량을 기준으로 약 1ppm 내지 약 50ppm의 함량으로 포함될 수 있다.
- [0213] 상기 금속염은 질산염, 황산염, 염산염 또는 카르복실산염 등으로 구성되는 그룹으로부터 적어도 하나 이상 선택될 수 있다. 상기 금속염은 티타늄염, 실리콘 염, 나트륨염, 칼슘염, 칼륨염, 마그네슘염, 구리염, 철염, 알루미늄염 또는 은염 등으로 구성되는 그룹으로부터 적어도 하나 이상 선택될 수 있다. 상기 금속염은 마그네슘 아세테이트, 칼슘 아세테이트, 칼륨 아세테이트, 질산 구리, 질산 은 또는 질산 나트륨 등으로 구성되는 그룹으로

로부터 적어도 하나 이상 선택될 수 있다.

- [0214] 상기 금속염은 철(Fe), 마그네슘(Mg), 니켈(Ni) 코발트(Co), 구리(Cu), 팔라듐(Pd), 아연(Zn), 바나듐(V), 티타늄, (Ti), 인듐(In), 망간(Mn), 실리콘(Si) 및 주석(Sn)으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [0215] 또한, 상기 금속염은 아세테이트(acetate), 니트레이트(nitrate), 니트라이드(nitride), 설파이드(sulfide), 설페이트(sulfate), 설펍사이드(sulfoxide), 하이드록사이드(hydroxide), 하이드레이트(hydrate), 클로라이드(chloride), 클로리네이트(chlorinate) 및 브로마이드(bromide)로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.
- [0216] 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물은 상기의 함량으로 상기 금속염을 포함하기 때문에, 가수 분해 속도 및 생분해 속도가 적절하게 조절될 수 있다.
- [0217] 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물은 내가수분해제를 더 포함할 수 있다.
- [0218] 상기 내가수분해제는 실란, 실라잔 또는 실록산 등과 같은 실리콘계 화합물로부터 적어도 하나 이상 선택될 수 있다.
- [0219] 상기 내가수분해제는 알콕시 실란을 포함할 수 있다. 상기 내가수분해제는 트리메톡시 실란 및/또는 트리에톡시 실란을 포함할 수 있다. 상기 내가수분해제는 에폭시기를 포함하는 알콕시 실란을 포함할 수 있다. 상기 내가수분해제는 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란(2-(3,4-epoxycyclohexyl) ethyltrimethoxysilane), 3-글리시독시프로필 메틸디메톡시실란(3-Glycidoxypropyl methylmethoxysilane), 3-글리시독시프로필 트리메톡시실란(3-Glycidoxypropyl trimethoxysilane), 3-글리시독시프로필 메틸디에톡시실란(3-Glycidoxypropyl methylmethoxydiethoxysilane) 또는 3-글리시독시프로필 트리에톡시실란(3-Glycidoxypropyl triethoxysilane)으로 구성되는 그룹으로부터 적어도 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [0220] 상기 내가수분해제는 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물에 약 1ppm 내지 약 10000ppm의 함량으로 포함될 수 있다. 상기 내가수분해제는 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물에 약 1ppm 내지 약 1000ppm의 함량으로 포함될 수 있다. 상기 내가수분해제는 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물에 약 5ppm 내지 500ppm의 함량으로 포함될 수 있다. 상기 내가수분해제는 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물에 약 10ppm 내지 300ppm의 함량으로 포함될 수 있다.
- [0221] 상기 내가수분해제는 상기 생분해성 폴리에스테르 수지에 결합될 수 있다. 상기 내가수분해제는 상기 생분해성 폴리에스테르 수지에 화학적으로 결합될 수 있다. 상기 내가수분해제는 상기 생분해성 폴리에스테르 수지에 포함된 고분자와 화학적으로 결합될 수 있다. 상기 내가수분해제는 상기 생분해성 폴리에스테르 수지에 포함된 고분자를 서로 커플링할 수 있다.
- [0222] 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물은 상기와 같은 범위로 상기 내가수분해제를 포함하기 때문에, 적절한 내가수분해 특성을 가질 수 있다. 특히, 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지는 상기와 같은 범위로 상기 내가수분해제를 포함하기 때문에, 적절한 초기 가수분해 특성을 가지면서, 향상된 생분해성을 가질 수 있다.
- [0223] 이에 따라서 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물은 실리콘 원소를 포함할 수 있다. 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물은 약 0.1ppm 내지 약 100ppm의 함량으로 실리콘 원소를 포함할 수 있다. 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물은 약 0.1ppm 내지 약 50ppm의 함량으로 실리콘 원소를 포함할 수 있다. 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물은 약 0.1ppm 내지 약 20ppm의 함량으로 실리콘 원소를 포함할 수 있다.
- [0224] 또한, 상기 내가수분해제는 말단 카르복실기 또는 미반응 카르복실기와도 반응할 수 있다. 이에 따라서, 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물은 낮은 산가를 가질 수 있다.
- [0225] 또한, 상기 내가수분해제는 상기 생분해성 폴리에스테르 수지에 포함된 고분자를 커플링시켜서, 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물은 높은 분자량의 폴리머의 비율을 높일 수 있다. 이에 따라서, 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물의 기계적 특성이 향상될 수 있다.
- [0226] 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물은 사슬 연장제를 더 포함할 수 있다.
- [0227] 상기 사슬 연장제는 이소시아네이트를 포함할 수 있다.

- [0228] 상기 사슬 연장제는 1관능성 이소시아네이트 또는 다관능성 이소시아네이트로 구성되는 그룹으로부터 적어도 하나 이상 선택될 수 있다.
- [0229] 상기 사슬 연장제는 톨릴렌 2,4-디이소시아네이트, 톨릴렌 2,6-디이소시아네이트, 디페닐메탄 4,4'-디이소시아네이트 및 2,4'-디이소시아네이트, 나프탈렌 1,5-디이소시아네이트, 크실릴렌 디이소시아네이트, 헥사메틸렌 디이소시아네이트, 펜타메틸렌 디이소시아네이트, 이소포론 디이소시아네이트 및 메틸렌비스(4-이소시아나토시클로헥산)로 구성되는 그룹으로부터 적어도 하나 이상 선택될 수 있다.
- [0230] 상기 사슬 연장제는 트리아이소시아네이트를 포함할 수 있다. 상기 사슬 연장제는 트리(4-이소시아나토페닐)메탄을 포함할 수 있다.
- [0231] 상기 사슬 연장제는 아크릴계 폴리머를 포함할 수 있다. 상기 아크릴계 폴리머는 아크릴기를 포함할 수 있다. 상기 아크릴기는 메인 체인에 사이드 체인으로 결합될 수 있다. 상기 아크릴계 폴리머는 에폭시기를 포함할 수 있다. 상기 에폭시기는 상기 메인 체인에 사이드 체인으로 결합될 수 있다.
- [0232] 상기 사슬 연장제는 스티렌계 공중합체를 포함할 수 있다. 상기 사슬 연장제는 스티렌계 글리시딜 아크릴레이트를 포함할 수 있다.
- [0233] 상기 사슬 연장제는 상기 생분해성 폴리에스테르 수지에 화학적으로 결합될 수 있다. 상기 사슬 연장제는 상기 생분해성 폴리에스테르 수지에 포함된 고분자와 화학적으로 결합될 수 있다. 상기 사슬 연장제는 상기 생분해성 폴리에스테르 수지에 포함된 고분자의 말단에 결합될 수 있다. 또한, 상기 사슬 연장제는 상기 생분해성 폴리에스테르 수지에 포함된 3개의 고분자의 말단에 결합될 수 있다.
- [0234] 상기 사슬 연장제는 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물에 약 0.1wt% 내지 약 10wt%의 함량으로 포함될 수 있다. 상기 사슬 연장제는 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물에 약 0.2wt% 내지 약 8wt%의 함량으로 포함될 수 있다. 상기 사슬 연장제는 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물에 약 0.3wt% 내지 약 7wt%의 함량으로 포함될 수 있다.
- [0235] 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물은 상기와 같은 범위로 상기 사슬 연장제를 포함할 때, 적절한 내가수분해성 및 적절한 생분해성을 가질 수 있다.
- [0236] 또한, 상기 사슬 연장제는 말단 카르복실기 또는 미반응 카르복실기와의 반응할 수 있다. 이에 따라서, 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물은 낮은 산가를 가질 수 있다.
- [0237] 또한, 상기 사슬 연장제는 상기 생분해성 폴리에스테르 수지에 포함된 고분자를 커플링시켜서, 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물은 높은 분자량의 폴리머의 비율을 높일 수 있다. 이에 따라서, 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물의 기계적 특성이 향상될 수 있다.
- [0238] 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물은 포장용 필름 등에 효율적으로 적용될 수 있다. 즉, 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물로 제조된 필름은 포장용 등의 일반적인 용도로 사용될 수 있다. 이때, 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물은 초기에 낮은 가수 분해도를 가지기 때문에, 사용자가 일반적인 사용 기간 내에는 상기 생분해성 폴리에스테르 필름은 일정 정도 이상의 기계적 및 화학적 물성을 유지할 수 있다.
- [0239] 또한, 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물은 상기와 같은 특징을 가지는 올리고머를 포함하기 때문에, 높은 후기 가수분해도를 가질 수 있다. 이에 따라서, 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물에 의해서 제조된 필름은 사용된 후, 폐기될 때, 용이하게 분해될 수 있다.
- [0240] 또한, 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물은 상기와 같은 특징을 가지는 올리고머를 포함하기 때문에, 주변의 습기에 의한 분해와 미생물에 의한 분해가 서로 상호 보완될 수 있다. 이에 따라서, 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물은 낮은 초기 가수분해도를 가지면서도, 높은 생분해도를 가질 수 있다.
- [0241] 또한, 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물은 상기와 같은 특징을 가지는 올리고머를 포함하기 때문에, 약 1.5 이상의 지방족 카르복실산 당 생분해도를 가질 수 있다. 즉, 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물은 낮은 지방족 카르복실산 함량을 가지면서도, 높은 생분해도를 가진다. 이에 따라서, 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물은 상대적으로 높은 방향족 카르복실산 함량을 가지기 때문에, 초기에 높은 내가수분해도를 가지면서도, 후기에 높은 생분해도를 가질 수 있다.
- [0242] 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물은 사용자의 사용 기간 내에 일정 이상의 기계적 및 화학적

물성을 유지시킬 수 있다. 이와 동시에, 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물은 높은 후기 가수분해도를 가지기 때문에, 하천 또는 바다에서 용이하게 분해될 수 있다. 즉, 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물은 해양 플라스틱 문제 등의 환경 문제를 해결할 수 있다.

- [0243] 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물은 열 안정제를 포함할 수 있다. 상기 열 안정제는 인계 열 안정제일 수 있다.
- [0244] 상기 열 안정제는 테트라에틸렌펜타아민 등의 아민계 고온 열안정제, 트리에틸포스포노아세테이트, 인산(phosphoric acid), 아인산(phosphorous acid), 폴리인산(polyphosphoric acid), 트리메틸포스페이트(trimethyl phosphate: TMP), 트리에틸포스페이트(triethyl phosphate), 트리메틸포스핀(trimethyl phosphine) 또는 트리페닐포스핀(triphenyl phosphine) 등으로 이루어진 군으로부터 적어도 하나 이상 선택될 수 있다.
- [0245] 또한, 상기 열 안정제는 산화 방지 기능을 가지는 산화 방지제일 수 있다.
- [0246] 상기 열 안정제의 함량은 상기 생분해성 폴리에스테르 수지의 총 중량을 기준으로 약 3000ppm 이하일 수 있다. 상기 열 안정제의 함량은 상기 생분해성 폴리에스테르 수지의 총 중량을 기준으로 예를 들어, 10ppm 내지 3,000ppm, 20ppm 내지 2,000ppm, 20ppm 내지 1,500ppm 또는 20ppm 내지 200ppm일 수 있다. 상기 열 안정제의 함량이 상기 범위를 만족함으로써, 반응 과정 중 고온에 의한 폴리머의 열화를 제어할 수 있어 폴리머의 말단기를 줄이고, 컬러(color)를 개선시킬 수 있다. 또한, 상기 열 안정제는 티타늄계 촉매 등의 활성화를 억제하여, 반응 속도를 조절할 수 있다.
- [0247] 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물은 신울 향상제를 포함할 수 있다. 상기 신울 향상제의 예로서는 파라핀 오일, 나프텐 오일 또는 아로마틱 오일 등과 같은 오일 또는 디부틸아디페이트, 디에틸헥실아디페이트, 디옥틸아디페이트 또는 디소프로필아디페이트 등과 같은 아디페이트를 들 수 있다.
- [0248] 상기 신울 향상제는 상기 생분해성 폴리에스테르 수지 100중량부를 기준으로, 약 0.001중량부 내지 약 1중량부의 함량으로 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물에 포함될 수 있다. 상기 신울 향상제는 상기 생분해성 폴리에스테르 수지 100중량부를 기준으로, 약 0.01중량부 내지 약 1중량부의 함량으로 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물에 포함될 수 있다.
- [0249] 상기 신울 향상제는 상기와 같은 범위로 포함되기 때문에, 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물은 향상된 기계적 물성을 가질 수 있다.
- [0250] 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물은 무기 필러를 포함할 수 있다. 상기 무기 필러는 황산칼슘, 황산바륨, 탈크, 활석분, 벤토나이트, 고령토, 백악가루, 탄산칼슘, 흑연, 석고, 전기전도성 카본블랙, 염화칼슘, 산화철, 산화알루미늄, 산화 칼륨, 백운석, 이산화규소, 규회석, 이산화티탄, 규산염, 운모, 유리섬유 또는 광물성 섬유 등으로 구성되는 그룹으로부터 적어도 하나 이상 선택될 수 있다.
- [0251] 상기 무기 필러에 대하여 레이저 레이저 회절법에 의해 얻은 입경 분포에서 부피 기준으로 누적 50%의 입경(D_{50})은 약 100 μm 이하, 약 85 μm 이하, 약 70 μm 이하, 약 50 μm 이하, 약 25 μm 이하, 약 10 μm 이하, 약 5 μm 이하, 약 3 μm 이하 또는 약 1 μm 이하일 수 있다.
- [0252] 또한, 상기 무기 필러의 비표면적은 약 100 m^2/g 이상일 수 있다. 예를 들어, 상기 무기 필러의 비표면적은 약 100 m^2/g 이상, 약 105 m^2/g 이상 또는 약 110 m^2/g 이상일 수 있다.
- [0253] 상기 무기 필러는 상기 생분해성 폴리에스테르 수지 100 중량부를 기준으로, 약 3중량부 내지 약 50 중량부의 함량으로, 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물에 포함될 수 있다. 상기 무기 필러는 상기 생분해성 폴리에스테르 수지 100 중량부를 기준으로, 약 5 중량부 내지 약 30 중량부의 함량으로, 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물에 포함될 수 있다.
- [0254] 상기 무기 필러는 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물 전체 중량을 기준으로 약 3,000 ppm 이하의 함량으로 포함될 수 있다. 예를 들어, 상기 무기 필러의 함량은 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물 전체 중량을 기준으로 약 3,000 ppm 이하, 약 1,500 ppm 이하, 약 1,200 ppm 이하, 약 800 ppm 이하 또는 약 600 ppm 이하일 수 있고, 약 50 ppm 이상, 약 100 ppm 이상, 약 130 ppm 이상, 약 150 ppm 이상 또는 약 180 ppm 이상일 수 있다.
- [0255] 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물은 상기의 함량으로 상기 무기 필러를 포함하기 때문에, 실시

예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물의 기계적 물성, 적절한 내 UV 특성, 적절한 생분해 속도 및 적절한 가수 분해 속도를 가질 수 있다.

- [0256] 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물은 이종의 생분해성 수지를 더 포함할 수 있다. 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물은 2종류 이상의 수지들, 필러 및 첨가제를 포함하는 복합 수지 조성물일 수 있다.
- [0257] 상기 이종의 생분해성 수지는 폴리부틸렌 아젤레이트 테레프탈레이트 (PBAzT), 폴리부틸렌 세바케이트 테레프탈레이트 (PBSeT) 및 폴리부틸렌 숙시네이트 테레프탈레이트 (PBST), 폴리히드록시알카노에이트(PHA) 또는 폴리락트산(PLA)으로 구성되는 그룹으로부터 적어도 하나 이상 선택될 수 있다.
- [0258] 상기 이종의 생분해성 수지는 상기 생분해성 폴리에스테르 수지 100 중량부를 기준으로, 약 10 중량부 내지 약 100 중량부의 함량으로 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물에 포함될 수 있다. 상기 이종의 생분해성 수지는 상기 생분해성 폴리에스테르 수지 100 중량부를 기준으로, 약 10 중량부 내지 약 60 중량부의 함량으로 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물에 포함될 수 있다. 상기 이종의 생분해성 수지는 상기 생분해성 폴리에스테르 수지 100 중량부를 기준으로, 약 20 중량부 내지 약 50 중량부의 함량으로 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물에 포함될 수 있다.
- [0259] 상기 이종의 생분해성 수지는 상기 생분해성 폴리에스테르 폴리에스테르 수지의 물성을 기계적, 광학적 및 화학적 물성을 보완할 수 있다. 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물은 상기의 함량으로 상기 이종의 생분해성 수지를 포함하기 때문에, 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물의 기계적 물성, 적절한 내 UV 특성, 적절한 생분해 속도 및 적절한 가수 분해 속도를 가질 수 있다.
- [0260] 또한, 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물의 카르복실기 말단기의 개수는 약 50 eq/ton 이하일 수 있다. 예를 들어, 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지의 카르복실기 말단기의 개수는 약 50 eq/ton 이하, 약 48 eq/ton 이하, 약 45 eq/ton 이하 또는 약 42 eq/ton 이하일 수 있다. 상기 카르복실기 말단기의 개수가 상기 범위로 조절되어, 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물이 압출되어, 성형품을 형성할 때, 열화를 방지하고, 향상된 기계적 물성을 구현할 수 있다.
- [0261] 또한, 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물의 고유점도(IV)는 약 0.9 dl/g 이상일 수 있다. 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물의 고유 점도는 약 0.95 dl/g 이상, 약 1.0 dl/g 이상, 약 1.1 dl/g 이상, 약 1.2 dl/g 이상 또는 약 1.3 dl/g 이상일 수 있다. 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물의 고유 점도는 약 0.95 dl/g 내지 약 1.7 dl/g일 수 있다. 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물의 고유 점도는 약 1.3 dl/g 내지 약 1.7 dl/g일 수 있다. 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물의 고유 점도는 약 1.4 dl/g 내지 약 1.7 dl/g일 수 있다.
- [0262] 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물이 제조되는 과정은 다음과 같다.
- [0263] 도 1을 참조하면, 상기 생분해성 폴리에스테르 수지의 제조장치는 슬러리 교반기(100), 에스테르화 반응부(200), 축중합 반응부(300), 후 처리부(400), 제 1 회수부(510) 및 제 2 회수부(520)를 포함한다.
- [0264] 상기 생분해성 폴리에스테르 수지의 제조방법은 상기 디올 및 상기 방향족 디카르복실산을 포함하는 제 1 원료 조성물을 준비하는 단계를 포함한다.
- [0265] 상기 제 1 원료 조성물은 상기 디올 및 상기 방향족 디카르복실산을 포함하는 슬러리로 제조될 수 있다.
- [0266] 상기 슬러리를 제조하는 단계는 상기 디올 및 상기 방향족 디카르복실산을 혼합하고 처리하는 단계를 포함한다. 즉, 상기 슬러리를 제조하는 단계는 에스테르화 반응 전의 전처리 단계이고, 상기 디올 및 상기 방향족 디카르복실산을 혼합하고, 이들을 슬러리화하는 단계일 수 있다.
- [0267] 상기 디올 및 상기 방향족 디카르복실산의 슬러리의 온도는 상기 디올의 용점보다 약 5°C 내지 약 40°C만큼 더 높을 수 있다. 예를 들어, 상기 디올이 1,4-부탄디올인 경우, 상기 슬러리의 온도는 약 35°C 내지 약 70°C일 수 있다.
- [0268] 상기 디올 및 상기 방향족 디카르복실산은 상기 슬러리 교반기(100)에 투입되고, 교반되어, 상기 슬러리가 제조될 수 있다.
- [0269] 상기 디올 및 방향족 디카르복실산을 혼합하고 전처리하여 슬러리화함으로써 디올 및 방향족 디카르복실산을 균일하게 반응할 수 있을 뿐만 아니라 에스테르화 반응의 속도를 빠르게 진행하는 데에 효과적이므로 반응 효율성

을 높일 수 있다.

- [0270] 특히, 테레프탈산과 같이 방향족 디카르복실산이 완전한 결정성을 갖고, 분말(powder) 형태인 경우, 상기 디올에 대한 용해도가 매우 낮아 균질 반응이 일어나기 어려움이 있을 수 있다. 따라서, 상기 슬러리화하는 전처리 과정은 본 발명의 구현예에 따른 우수한 물성을 갖는 생분해성 폴리에스테르 수지, 시트, 필름 및 성형품을 제조하고, 반응 효율을 증진시키는데 매우 중요한 역할을 할 수 있다.
- [0271] 상기 방향족 디카르복실산이 테레프탈산인 경우, 상기 테레프탈산은 완전한 결정성을 가지고 있고 용융점 없이 상압에서 300℃ 부근에서 승화하는 백색 결정으로, 상기 디올에 대한 용해도가 매우 낮아 균질 반응이 일어나기 어려우므로, 에스테르화 반응 이전에 전처리 과정을 수행하는 경우 테레프탈산의 고체 매트릭스 내에서 디올과 반응하기 위한 표면적을 증가시켜 균일한 반응을 유도할 수 있다.
- [0272] 또한, 상기 방향족 디카르복실산이 디메틸 테레프탈레이트인 경우, 상기 전처리 과정에 의해 상기 디메틸 테레프탈레이트를 약 142℃ 내지 170℃에서 용융 상태로 만들어서 상기 디올과 반응시킬 수 있으므로, 에스테르화 반응 속도를 더욱 빠르고 효율적으로 진행시킬 수 있다.
- [0273] 한편, 상기 슬러리를 제조하는 전처리 단계에 있어서, 상기 방향족 디카르복실산의 입자 크기, 입도 분포, 전처리 반응 조건 등에 따라 상기 생분해성 폴리에스테르 수지의 구조 및 물성이 달라질 수 있다.
- [0274] 예컨대, 상기 방향족 디카르복실산은 테레프탈산을 포함하고, 상기 테레프탈산은 입자 크기 분포(PSD)에서 입도 분석기 Microtrac S3500에 의해 측정된 평균 입경(D50)이 10 μ m 내지 400 μ m이고, 상기 평균 입경(D50)에 대한 표준편차(Standard Deviation)가 100 이하일 수 있다. 상기 표준편차는 분산의 제곱근을 의미한다. 상기 테레프탈산의 평균 입경(D50)은 예컨대 20 μ m 내지 200 μ m, 예컨대 30 μ m 내지 200 μ m, 또는 예컨대 100 μ m 내지 160 μ m일 수 있다. 상기 테레프탈산의 평균 입경(D50)이 상기 범위를 만족하는 경우, 디올에 대한 용해도 향상 및 반응속도 측면에서 더욱 유리할 수 있다.
- [0275] 상기 전처리 공정에서는, 상기 디올 및 상기 방향족 디카르복실산을 혼합하여 슬러리 교반기(100)(탱크)에 투입할 수 있다.
- [0276] 상기 슬러리 교반기(100)는 예컨대 최하부가 앵커(anchor) 타입이고 교반기(agitator)까지의 높이가 20mm 이상이며, 3개 이상의 회전 날개가 구비된 것이 효율적인 교반 효과를 달성하는 데에 더욱 유리할 수 있다.
- [0277] 예컨대, 상기 슬러리 교반기(100)는 상기 교반기까지의 높이가 20mm 이상, 즉 반응기와 상기 교반기의 최하부 사이가 거의 붙어있을 수 있으며, 이 경우 침전없이 슬러리를 얻을 수 있다. 만일, 상기 교반기의 모양, 형태 및 회전 날개가 상기 조건들을 만족하지 않는 경우, 디올 및 방향족 디카르복실산이 초기 혼합될 때 상기 방향족 디카르복실산이 바닥으로 침강될 수 있고, 이 경우 상분리가 일어날 수 있다.
- [0278] 상기 슬러리를 제조하는 전처리 공정은 상기 디올 및 상기 방향족 디카르복실산을 혼합하여 약 30℃ 내지 약 100℃에서 약 50rpm 내지 약 200rpm으로 10분 이상, 예컨대 10분 내지 200분 동안 교반하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0279] 상기 디올은 앞서 설명바와 같은 특징을 가질 수 있다.
- [0280] 상기 디올은 한번에 투입하거나, 분할하여 투입할 수 있다. 예컨대, 상기 디올은 방향족 디카르복실산과 혼합 시 및 지방족 디카르복실산과 혼합 시에 나누어 투입할 수 있다.
- [0281] 상기 방향족 디카르복실산은 앞서 설명한 바와 같은 특징을 가질 수 있다.
- [0282] 상기 슬러리를 제조하는 전처리 단계에서, 상기 디올 및 상기 방향족 디카르복실산의 몰비는 약 0.8:1 내지 약 2:1일 수 있다. 상기 슬러리를 제조하는 전처리 단계에서, 상기 디올 및 상기 방향족 디카르복실산의 몰비는 약 1.1:1 내지 약 1.5:1일 수 있다. 상기 슬러리를 제조하는 전처리 단계에서, 상기 디올 및 상기 방향족 디카르복실산의 몰비는 약 1.2:1 내지 약 1.8:1일 수 있다. 상기 슬러리를 제조하는 전처리 단계에서, 상기 디올 및 상기 방향족 디카르복실산의 몰비는 약 1.25:1 내지 약 1.6:1일 수 있다.
- [0283] 상기 디올이 상기 방향족 디카르복실산보다 더 많은 양으로 투입되면, 상기 방향족 디카르복실산이 용이하게 분산될 수 있다.
- [0284] 또한, 상기 슬러리에는 첨가제가 투입될 수 있다. 상기 슬러리에 상기 나노 셀룰로오스 및/또는 상기 금속염이 분산액 또는 용액 형태로 첨가될 수 있다.

- [0285] 상기 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물의 제조방법은 디올 및 방향족 디카르복실산을 혼합하고 전처리하여 얻은 슬러리를 이용하여 에스테르화 반응시켜 예비 중합체를 얻고, 상기 예비 중합체를 축중합 반응시킴으로써, 본 발명의 구현예에 따라 목적하는 생분해성 폴리에스테르 수지의 구조 및 물성을 효율적으로 달성할 수 있다.
- [0286] 상기 제 1 원료 조성물은 약 35℃의 온도에서, 약 300cP 내지 약 1000cP의 점도를 가질 수 있다. 상기 제 1 원료 조성물은 약 35℃의 온도에서, 약 400cP 내지 약 900cP의 점도를 가질 수 있다.
- [0287] 상기 제 1 원료 조성물이 상기와 같은 범위로 점도를 가지기 때문에, 에스테르화 반응이 효과적으로 진행될 수 있다.
- [0288] 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물의 제조방법은 상기 지방족 디카르복실산을 포함하는 제 2 원료 조성물을 준비하는 단계를 포함한다. 상기 제 2 원료 조성물은 상기 디올 및 상기 지방족 디카르복실산을 포함할 수 있다.
- [0289] 상기 제 2 원료 조성물에서, 상기 디올 및 상기 지방족 디카르복실산의 몰비는 약 1.2:1 내지 약 1.6:1일 수 있다. 상기 제 2 원료 조성물에서, 상기 디올 및 상기 지방족 디카르복실산의 몰비는 약 1.25:1 내지 약 1.5:1일 수 있다.
- [0290] 또한, 상기 제 2 원료 조성물은 약 35℃의 온도에서, 약 300cP 내지 약 1000cP의 점도를 가질 수 있다. 상기 제 2 원료 조성물은 약 35℃의 온도에서, 약 500cP 내지 약 1000cP의 점도를 가질 수 있다.
- [0291] 상기 제 2 원료 조성물이 상기와 같은 범위로 몰비 및 점도를 가지기 때문에, 에스테르화 반응이 효과적으로 진행될 수 있다.
- [0292] 상기 생분해성 폴리에스테르 수지의 제조방법은 상기 제 1 원료 조성물 및 상기 제 2 원료 조성물을 에스테르화 반응시켜서, 예비 중합체를 제조하는 단계를 포함한다. 상기 제 1 원료 조성물 및 상기 제 2 원료 조성물은 상기 에스테르 반응부에서 반응될 수 있다.
- [0293] 상기 에스테르화 반응에서, 상기 제 1 원료 조성물 및 상기 제 2 원료 조성물이 사용됨에 따라서, 반응 시간이 단축될 수 있다. 예컨대, 상기 전처리 단계에서 얻은 슬러리는 상기 에스테르 반응의 반응시간 및 후술될 축중합의 반응 시간을 단축시킬 수 있다.
- [0294] 상기 에스테르화 반응은 적어도 1회 이상 진행될 수 있다.
- [0295] 일 실시예에서, 상기 에스테르화 반응은 상기 제 1 원료 조성물에 상기 제 2 원료 조성물이 투입된 후, 한번에 진행될 수 있다. 즉, 상기 제 1 원료 조성물이 상기 에스테르화 반응기에 투입되고, 상기 제 2 원료 조성물이 에스테르화 반응기에 투입되어, 상기 에스테르화 반응이 진행될 수 있다.
- [0296] 상기 제 2 원료 조성물은 슬러리 형태로 상기 제 1 원료 조성물에 첨가될 수 있다.
- [0297] 상기 에스테르화 반응은 약 250℃ 이하에서 약 0.5시간 내지 약 6시간 동안 수행될 수 있다. 구체적으로, 상기 에스테르화 반응은 약 180℃ 내지 약 250℃, 약 185℃ 내지 약 240℃ 또는 약 200℃ 내지 약 240℃에서 부산물인 물이 이론적으로 95%에 도달할 때까지 상압 또는 감압에서 수행될 수 있다. 예를 들어, 상기 에스테르화 반응은 0.5시간 내지 5.5시간, 0.5시간 내지 4.5시간 또는 2시간 내지 5시간 동안 수행될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0298] 상기 에스테르화 반응에서, 투입되는 전체 디올의 몰수는 상기 방향족 디카르복실산 및 상기 지방족 디카르복실산 전체 몰수 대비 약 1.0 내지 약 1.8일 수 있다. 상기 에스테르화 반응에서, 투입되는 전체 디올의 몰수는 상기 방향족 디카르복실산 및 상기 지방족 디카르복실산 전체 몰수 대비 약 1.1 내지 약 1.6일 수 있다.
- [0299] 또한, 상기 디올 및 상기 지방족 디카르복실산을 포함하는 제 2 원료 조성물의 온도는 상기 디올의 용점보다 약 5℃ 내지 약 40℃ 만큼 더 높을 수 있다.
- [0300] 또한, 상기 나노 셀룰로오스 등 각종 첨가제는 상기 디올 및 상기 지방족 디카르복실산의 슬러리에도 첨가될 수 있다.
- [0301] 일 실시예에서, 상기 제 1 원료 조성물이 상기 에스테르화 반응부에 투입된 후, 제 1 에스테르화 반응이 진행될 수 있다. 또한, 상기 제 1 에스테르 반응 후, 상기 에스테르 반응부에 상기 제 2 원료 조성물이 투입되고, 상기 제 1 에스테르 반응 생성물과 함께, 제 2 에스테르 반응이 진행될 수 있다.

- [0302] 상기 제 1 에스테르 반응은 250℃ 이하에서 0.25시간 내지 4시간 동안 수행될 수 있다. 구체적으로, 상기 제 1 에스테르화 반응은 180℃ 내지 250℃, 185℃ 내지 240℃ 또는 200℃ 내지 240℃에서 부산물인 물이 이론적으로 95%에 도달할 때까지 상압 또는 감압에서 수행될 수 있다. 예를 들어, 상기 제 1 에스테르화 반응은 0.25시간 내지 4시간, 0.25시간 내지 3.5시간 또는 1.5시간 내지 3시간 동안 수행될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0303] 상기 제 2 에스테르 반응은 약 250℃ 이하에서 0.25시간 내지 3.5시간 동안 수행될 수 있다. 구체적으로, 상기 제 2 에스테르화 반응은 180℃ 내지 250℃, 185℃ 내지 240℃ 또는 200℃ 내지 240℃에서 부산물인 물이 이론적으로 95%에 도달할 때까지 상압 또는 감압에서 수행될 수 있다. 예를 들어, 상기 제 2 에스테르화 반응은 0.5시간 내지 3시간, 1시간 내지 2.5시간 또는 1.5시간 내지 3시간 동안 수행될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0304] 상기 제 1 에스테르 반응 및 상기 제 2 에스테르 반응에서, 반응 온도 및 반응 시간이 각각 조절되어, 상기 제 1 블럭 및 상기 제 2 블럭의 개수 비 등이 조절될 수 있다. 또한, 상기 에스테르 반응이 상기 제 1 에스테르 반응 및 상기 제 2 에스테르 반응으로 나누어져 진행되는 경우, 전체 에스테르 반응이 정밀하게 제어될 수 있다. 이에 따라서, 상기 에스테르 반응이 나누어 진행되는 경우, 상기 에스테르 반응의 반응 안정성 및 반응 균일성이 향상될 수 있다.
- [0305] 상기 예비 중합체의 수평균분자량은 약 500 내지 약 10000g/mol일 수 있다. 예를 들어, 상기 예비 중합체의 수평균분자량은 약 500 내지 약 8500g/mol, 약 500 내지 약 8000g/mol, 약 500 내지 약 7000g/mol, 약 500g/mol 내지 약 5000g/mol, 또는 약 1500g/mol 내지 약 4000g/mol일 수 있다. 상기 예비 중합체의 수평균분자량이 상기 범위를 만족함으로써, 축중합 반응에서 중합체의 분자량을 효율적으로 증가시킬 수 있다.
- [0306] 상기 수평균분자량은 겔투과크로마토그래피(GPC)를 사용하여 측정할 수 있다. 구체적으로, 겔투과크로마토그래피에 의해서 나온 데이터는 Mn, Mw, Mp 등 여러 가지 항목이 있으나, 이 중 수평균분자량(Mn)을 기준으로 하여 분자량을 측정할 수 있다.
- [0307] 상기 보강재, 상기 분지제 및/또는 상기 금속염은 상기 에스테르화 반응 전에 상기 슬러리와 함께 투입될 수 있다. 상기 보강재, 상기 분지제 및/또는 상기 금속염은 상기 에스테르화 반응 중간에 상기 에스테르화 반응부(200)에 투입될 수 있다. 상기 보강재, 상기 분지제 및/또는 상기 금속염은 상기 에스테르화 반응 후에 상기 에스테르 반응 생성물에 투입될 수 있다. 또한, 상기 보강재, 상기 분지제 및/또는 상기 금속염은 상기 지방족 디카르복실산과 함께 투입될 수 있다. 또한, 상기 보강재, 상기 분지제 및/또는 상기 금속염은 상기 제 1 에스테르 반응 후 및 상기 제 2 에스테르 반응 전에 상기 에스테르화 반응부(200)에 투입될 수 있다.
- [0308] 상기 에스테르화 반응에 상기 보강재 및/또는 상기 금속염이 투입되므로, 상기 보강재 및/또는 상기 금속염은 상기 생분해성 폴리에스테르 수지 내에 균일하게 분산될 수 있다.
- [0309] 상기 보강재는 앞서 설명한 특징을 가질 수 있다. 특히, 상기 보강재로 상기 나노 셀룰로오스가 사용될 수 있다.
- [0310] 상기 나노 셀룰로오스는 투입되기 전에 비드밀에 의해서 전처리되거나, 초음파에 의해서 전처리되거나, 약 1000rpm 내지 약 1500rpm의 고속 분산에 의해서 전처리될 수 있다. 구체적으로, 상기 나노 셀룰로오스는 수분산된 나노 셀룰로오스가 비드밀 전처리되거나, 초음파 전처리된 것일 수 있다.
- [0311] 먼저, 상기 비드밀 전처리는 습식 밀링장치로서 수직밀 또는 수평밀로 수행될 수 있다. 수평밀이 챔버(chamber) 내부에 충전할 수 있는 비드의 양이 더 많고, 기계의 편마모 감소, 비드의 마모 감소 및 유지관리 보수가 보다 용이하다는 점에서 바람직하나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0312] 상기 비드밀 전처리는 지르코늄, 지르콘, 지르코니아, 석영 및 산화 알루미늄으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 비드를 사용하여 수행될 수 있다.
- [0313] 구체적으로, 상기 비드밀 전처리는 약 0.3 mm 내지 약 1 mm의 직경을 갖는 비드를 사용하여 수행될 수 있다. 예를 들어, 상기 비드의 직경은 약 0.3 mm 내지 약 0.9 mm, 약 0.4 mm 내지 약 0.8 mm, 약 0.45 mm 내지 약 0.7 mm 또는 약 0.45 mm 내지 약 0.6 mm일 수 있다.
- [0314] 비드의 직경이 상기 범위를 만족함으로써 나노 셀룰로오스의 분산성을 더욱 향상시킬 수 있다. 비드의 직경이 상기 범위를 초과하는 경우, 나노 셀룰로오스의 평균 입도 및 입도 편차가 증가하여 분산성이 낮아질 수 있다.

- [0315] 또한, 상기 비드밀 전처리 는 나노 셀룰로오스의 비중보다 높은 비드를 사용하는 것이 충분한 에너지를 전달할 수 있는 점에서 바람직하다. 예를 들어, 상기 비드는 수분산된 나노 셀룰로오스보다 비중이 높은 지르코늄, 지르콘, 지르코니아, 석영 및 산화 알루미늄으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있으며, 상기 수분산된 나노 셀룰로오스에 비하여 4배 이상 비중이 높은 지르코늄 비드가 바람직하나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0316] 또한, 상기 초음파 전처리는 20 kHz의 초음파(ultrasound)를 용액 속으로 방출시켜 발생하는 파동으로 나노 입자를 물리적으로 폐쇄 또는 분쇄시키는 방법이다.
- [0317] 상기 초음파 전처리는 30000 J/s 이하의 출력으로 30분 미만의 시간 동안 수행될 수 있다. 예를 들어, 상기 초음파 전처리는 25000 J/s 이하 또는 22000 J/s 이하의 출력으로 25분 이하, 20분 이하 또는 18분 이하의 시간 동안 수행될 수 있다. 상기 출력 및 수행 시간이 상기 범위를 만족함으로써, 초음파 전처리의 효과, 즉 분산성의 향상을 극대화할 수 있다. 에너지량이 상기 범위를 초과하는 경우, 오히려 나노 입자가 재응집되어 분산성이 낮아질 수 있다.
- [0318] 구현예에 따른 나노 셀룰로오스는 비드밀 전처리 또는 초음파 전처리된 것일 수 있다. 또는, 구현예에 따른 나노 셀룰로오스는 비드밀 전처리 및 초음파 전처리가 모두 이루어진 것일 수 있다. 이때, 비드밀 전처리 이후에 초음파 전처리가 수행되는 것이 재응집을 방지하여 분산성을 향상시키는 점에서 바람직하다.
- [0319] 구현예에 따른 나노 셀룰로오스는 비드밀 전처리 또는 초음파 전처리된 것일 수 있다. 또는, 구현예에 따른 나노 셀룰로오스는 비드밀 전처리 및 초음파 전처리가 모두 이루어진 것일 수 있다. 이때, 비드밀 전처리 이후에 초음파 전처리가 수행되는 것이 재응집을 방지하여 분산성을 향상시키는 점에서 바람직하다.
- [0320] 상기 나노 셀룰로오스는 이온 결합된 금속을 포함하기 때문에, 물에 대한 분산성이 매우 높다. 또한, 상기 비드밀 전처리 및/또는 상기 초음파 전처리에 의해서, 상기 나노 셀룰로오스의 분산도가 매우 높은 수분산액이 얻어질 수 있다. 상기 나노 셀룰로오스 수분산액에서, 상기 나노 셀룰로오스의 함량은 약 0.5wt% 내지 약 50wt% 일 수 있다. 상기 나노 셀룰로오스 수분산액에서, 상기 나노 셀룰로오스의 함량은 약 0.5wt% 내지 약 20wt% 일 수 있다. 상기 나노 셀룰로오스 수분산액에서, 상기 나노 셀룰로오스의 함량은 약 0.5wt% 내지 약 10wt% 일 수 있다. 상기 나노 셀룰로오스 수분산액에서, 상기 나노 셀룰로오스의 함량은 약 0.5wt% 내지 약 5wt% 일 수 있다.
- [0321] 상기 에스테르화 반응에 티타늄계 촉매 및/또는 게르마늄계 촉매가 사용될 수 있다. 구체적으로, 상기 슬러리에 상기 티타늄계 촉매 및/또는 게르마늄계 촉매가 첨가되고, 상기 에스테르화 반응이 진행될 수 있다.
- [0322] 또한, 상기 제 1 에스테르화 반응 전에 상기 슬러리에 상기 티타늄계 촉매 및/또는 상기 게르마늄계 촉매가 첨가되고, 상기 제 1 에스테르화 반응의 생성물에 상기 티타늄계 촉매 및/또는 상기 게르마늄계 촉매가 더 첨가될 수 있다.
- [0323] 상기 생분해성 폴리에스테르 수지는 티타늄이소프로폭사이드, 삼산화안티몬, 디부틸틴옥사이드, 테트라프로필티타네이트, 테트라부틸티타네이트, 테트라이소프로필티타네이트, 안티모니아세테이트, 칼슘아세테이트 및 마그네슘아세테이트로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 티타늄계 촉매, 또는 게르마늄 옥사이드, 게르마늄메톡사이드, 게르마늄에톡사이드, 테트라메틸게르마늄, 테트라에틸게르마늄 및 게르마늄실라이드로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 게르마늄계 촉매를 포함할 수 있다.
- [0324] 또한, 상기 촉매의 함량은 디올, 방향족 디카르복실산, 및 지방족 디카르복실산의 총 중량을 기준으로 약 100ppm 내지 1000ppm일 수 있다. 예를 들어, 약 100ppm 내지 약 800ppm, 약 150ppm 내지 약 700ppm, 약 200ppm 내지 약 600ppm 또는 약 250ppm 내지 약 950ppm의 티타늄계 촉매 또는 게르마늄계 촉매를 포함할 수 있다. 촉매의 함량이 상기 범위를 만족함으로써, 물성을 더욱 향상시킬 수 있다.
- [0325] 또한, 상기 열 안정제는 상기 에스테르화 반응 전에 상기 슬러리와 함께 투입될 수 있다. 상기 열 안정제는 상기 에스테르화 반응 중간에 상기 에스테르화 반응부(200)에 투입될 수 있다. 상기 열 안정제는 상기 에스테르화 반응 후에 상기 에스테르 반응 생성물에 투입될 수 있다. 또한, 상기 열 안정제는 상기 지방족 디카르복실산과 함께 투입될 수 있다. 또한, 상기 열 안정제는 상기 제 1 에스테르 반응 후 및 상기 제 2 에스테르 반응 전에 상기 에스테르화 반응부(200)에 투입될 수 있다.
- [0326] 상기 열 안정제의 특징은 앞서 설명한 바와 같을 수 있다.
- [0327] 상기 열 안정제의 함량은 디올, 방향족 디카르복실산, 및 지방족 디카르복실산의 총 중량을 기준으로 3,000ppm 이하일 수 있다. 구체적으로 상기 열 안정제의 함량은 디올, 방향족 디카르복실산, 및 지방족 디카르복실산의 총 중량을 기준으로 예를 들어, 10ppm 내지 3,000ppm, 20ppm 내지 2,000ppm, 20ppm 내지 1,500ppm 또는 20ppm

내지 200ppm일 수 있다. 상기 열 안정제의 함량이 상기 범위를 만족함으로써, 반응 과정 중 고온에 의한 폴리머의 열화를 제어할 수 있어 폴리머의 말단기를 줄이고, 컬러(color)를 개선시킬 수 있다.

- [0328] 상기 에스테르화 반응 종료 후 실리카, 칼륨 또는 마그네슘과 같은 첨가제, 및 코발트아세테이트와 같은 색보정제로 이루어진 균으로부터 선택된 1종 이상이 추가로 상기 에스테르화 반응 생성물에 더 첨가될 수 있다. 즉, 에스테르화 반응 종료 후 상기 첨가제 및/또는 색보정제가 투입되고, 안정화된 후, 축중합 반응이 진행될 수 있다. 상기 첨가제 및/또는 상기 색보정제가 상기 에스테르화 반응 종료 후, 첨가되어, 상기 예비 중합체와 함께 상기 축중합 반응부(300)에 투입될 수 있다. 이에 따라서, 상기 첨가제 및/또는 상기 색보정제는 상기 생분해성 폴리에스테르 수지에 균일하게 분산될 수 있다.
- [0329] 또한, 상기 에스테르화 반응 종료 후, 상기 무기 필러가 상기 에스테르화 반응 생성물에 첨가될 수 있다. 즉, 상기 에스테르화 반응 종료 후, 상기 무기 필러가 투입되고, 안정화된 후, 상기 축중합 반응이 진행될 수 있다. 상기 무기 필러의 특징은 앞서 설명한 바와 같다. 상기 무기 필러는 상기 예비 중합체와 함께 상기 축중합 반응부(300)에 투입되고, 상기 축중합 공정이 진행될 수 있다. 이에 따라서, 상기 무기 필러는 상기 생분해성 폴리에스테르 수지에 균일하게 분산될 수 있다.
- [0330] 또한, 상기 제 1 회수부(510)는 상기 에스테르화 반응부(200)로부터 물 등과 같은 반응 부산물을 회수한다. 상기 제 1 회수부(510)는 상기 에스테르화 반응부(200)에 진공 압력을 인가하거나, 환류를 진행하여, 상기 에스테르화 반응에서 발생하는 부산물을 회수할 수 있다.
- [0331] 상기 생분해성 폴리에스테르 수지의 제조방법은 상기 예비 중합체를 축중합 반응시키는 단계를 포함한다. 상기 축중합 반응은 다음과 같이 진행될 수 있다.
- [0332] 상기 예비 중합체는 상기 축중합 반응부(300)에 투입된다. 또한, 상기 보강제, 상기 열 안정제, 상기 색보정제, 상기 무기 필러, 상기 금속염 또는 기타 첨가제 중에서 적어도 하나 이상이 상기 예비 중합체와 함께 상기 축중합 반응부(300)에 투입될 수 있다.
- [0333] 또한, 상기 예비 중합체가 상기 축중합 반응부에 투입되고, 상기 예비 중합체의 축중합 반응이 진행될 수 있다.
- [0334] 상기 축중합 반응은 약 180℃ 내지 약 280℃ 및 약 10 torr 이하에서 약 1시간 내지 약 5시간 동안 수행될 수 있다. 예를 들어, 상기 축중합 반응은 약 190℃ 내지 약 270℃, 약 210℃ 내지 약 260℃ 또는 약 230℃ 내지 약 255℃에서 수행될 수 있고, 약 0.9 torr 이하, 약 0.7 torr 이하, 약 0.2 torr 내지 약 10 torr, 약 0.2 torr 내지 약 0.9 torr 또는 약 0.2 torr 내지 약 0.6 torr에서 수행될 수 있으며, 약 1.5시간 내지 약 5시간, 약 2시간 내지 약 5시간 또는 약 2.5시간 내지 약 4.5시간 동안 수행될 수 있다.
- [0335] 또한, 상기 축중합 반응은 1차 축중합 및 2차 축중합을 포함할 수 있다.
- [0336] 예를 들어, 상기 1차 축중합은 약 260℃ 이하, 약 250℃ 이하, 약 215℃ 내지 약 250℃, 약 215℃ 내지 약 245℃ 또는 약 230℃ 내지 약 245℃에서 약 1 torr 내지 약 200 torr, 약 2 torr 내지 약 100 torr, 약 4 torr 내지 약 50 torr, 약 5 torr 내지 약 45 torr 또는 약 8 torr 내지 약 32 torr에서 약 0.5시간 내지 약 3.5시간, 약 0.5 시간 내지 약 3.0시간 또는 약 0.5시간 내지 약 2.8시간 동안 수행될 수 있다.
- [0337] 또한, 상기 2차 축중합은 약 220℃ 내지 약 265℃, 약 230℃ 내지 약 260℃ 또는 약 235℃ 내지 약 255℃에서, 약 1 torr 이하, 약 0.8 torr 이하, 약 0.6 torr 이하, 약 0.1 torr 내지 약 1 torr, 약 0.2 torr 내지 약 0.8 torr 또는 약 0.2 torr 내지 약 0.6 torr에서, 약 0.5 시간 내지 약 4 시간, 약 1시간 내지 약 3.5시간 또는 약 1.5 시간 내지 약 3.5 시간 동안 수행될 수 있다.
- [0338] 또한, 상기 축중합 반응 전에 상기 예비 중합체에 티타늄계 촉매 또는 게르마늄계 촉매가 더 첨가될 수 있다. 또한, 상기 축중합 반응 전에 상기 예비 중합체에 실리카, 칼륨 또는 마그네슘과 같은 첨가제; 트리메틸포스페이트, 트리페닐포스 페이트, 트리메틸포스핀, 인산, 아인산, 또는 테트라에틸렌렌타아민 등의 아민계 안정화제; 및 안티모니트리옥사이드, 삼산화안티몬 또는 테트라부틸티타네이트와 같은 중합 촉매로 이루어진 균으로부터 선택된 1종 이상을 추가로 투입할 수 있다.
- [0339] 상기 중합체의 수평균분자량은 약 30000g/mol 이상일 수 있다. 예를 들어, 상기 중합체의 수평균분자량은 약 33000g/mol 이상, 약 45000g/mol 이상 또는 약 30000g/mol 내지 약 120000g/mol일 수 있다. 상기 중합체의 수평균분자량이 상기 범위를 만족함으로써, 물성, 내충격성, 내구성 및 성형성을 더욱 향상시킬 수 있다.
- [0340] 또한, 상기 제 2 회수부(520)는 상기 축중합 반응부(300)로부터 물 등과 같은 반응 부산물을 회수한다. 상기 제

2 회수부(520)는 상기 축중합 반응부(300)에 진공 압력을 인가하고, 상기 축중합 반응에서 발생하는 부산물을 회수할 수 있다.

- [0341] 상기 제 2 회수부(520)는 상기 축중합 반응부(300)의 내부에 약 0.1 torr 내지 약 1 torr의 진공 압력을 인가할 수 있다. 상기 제 2 회수부(520)는 상기 축중합 반응부(300)의 내부에 약 0.1 torr 내지 약 0.9 torr의 진공 압력을 인가할 수 있다.
- [0342] 이후, 상기 중합체에 상기 내가수분해제 및/또는 상기 사슬 연장제가 투입된다. 이후, 상기 중합체, 상기 내가수분해제 및 상기 사슬 연장제는 균일하게 혼합되고, 약 200℃ 내지 약 260℃의 온도에서, 약 1분 내지 약 15분 동안 유지된다. 이에 따라서, 상기 중합체는 상기 내가수분해제 및/또는 상기 사슬 연장제와 반응하게 된다.
- [0343] 이와는 다르게, 상기 내가수분해제 및/또는 상기 사슬 연장제는 스태틱 믹서(static mixer)를 통하여, 상기 축중합 반응부(300)에 첨가되어, 상기 중합체에 반응될 수 있다. 상기 축중합 반응부(300) 내에서의 상기 내가수분해제 및/또는 상기 사슬 연장제 반응 온도는 약 200℃ 내지 약 260℃일 수 있다. 또한, 상기 축중합 반응부(300) 내에서의 상기 내가수분해제 및/또는 상기 사슬 연장제 반응 시간은 약 1분 내지 약 15분일 수 있다.
- [0344] 상기 내가수분해제는 상기 설명한 바와 같은 특징을 가질 수 있다.
- [0345] 상기 사슬 연장제는 상기 설명한 바와 같은 특징을 가질 수 있다.
- [0346] 이에 따라서, 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물은 적절한 가수분해도 및 높은 생분해도를 가질 수 있다.
- [0347] 이후, 상기 중합체로부터 펠릿(pellet)을 제조할 수 있다.
- [0348] 구체적으로, 상기 중합체를 약 15℃ 이하, 약 10℃ 이하 또는 약 6℃ 이하로 냉각한 후, 상기 냉각된 중합체를 커팅하여 펠릿을 제조할 수 있다. 이와는 다르게, 상기 중합체는 약 40℃ 내지 약 60℃의 온도에서 컷팅될 수 있다.
- [0349] 상기 커팅 단계는 당업계에서 사용되는 펠릿 커팅기라면 제한 없이 사용하여 수행될 수 있으며, 펠릿은 다양한 형태를 가질 수 있다. 상기 펠릿의 커팅 방법으로는 언더워터(underwater) 커팅법, 또는 스트랜드(strand) 커팅법을 포함할 수 있다.
- [0350] 상기 펠릿은 추가적인 후 처리 공정을 거칠 수 있다. 상기 펠릿은 상기 후 처리부(400)에 투입되고, 상기 후 처리 공정이 진행될 수 있다.
- [0351] 상기 후 처리 공정은 상기 후 처리부(400) 내에서 진행될 수 있다. 상기 후 처리부(400) 내에 상기 펠릿이 투입된다. 이후, 상기 후 처리부(400)는 상기 투입된 펠릿을 마찰열에 의해서 용융시키고, 재압출할 수 있다. 즉, 상기 후 처리부(400)는 이축 압출기 등과 같은 압출기를 포함할 수 있다.
- [0352] 상기 후 처리 공정의 온도는 약 140℃ 내지 약 250℃일 수 있다. 상기 후 처리 공정의 온도는 약 130℃ 내지 약 240℃일 수 있다. 상기 후 처리 공정의 온도는 약 140℃ 내지 약 235℃일 수 있다. 상기 후 처리 공정의 온도는 약 135℃ 내지 약 230℃일 수 있다.
- [0353] 상기 후 처리 공정 시간은 약 30초 내지 약 3분 일 수 있다. 상기 후 처리 공정 시간은 약 50초 내지 약 2분 일 수 있다. 상기 후 처리 공정 시간은 약 1분 내지 약 2분 일 수 있다.
- [0354] 이후, 상기 압출기에 의해서 압출된 수지는 냉각되고, 컷팅되어, 후처리된 펠릿으로 가공될 수 있다. 즉, 상기 압출기로부터 압출된 수지는 앞서 설명된 커팅 단계를 통하여, 펠릿으로 재 가공될 수 있다.
- [0355] 상기 펠릿의 결정화도가 상기 후 처리 공정에서 향상될 수 있다. 또한, 상기 펠릿에 포함된 잔유물의 함량이 상기 후 처리 공정에서 조절될 수 있다. 특히, 상기 펠릿에 포함된 올리고머의 함량이 상기 후 처리 공정에 의해서 조절될 수 있다. 상기 펠릿에 포함된 잔류 용매의 함량이 상기 후 처리 공정에 의해서 조절될 수 있다. 상기 펠릿에 포함된 신울 향상제가 상기 후 처리 공정에 의해서 조절될 수 있다.
- [0356] 이에 따라서, 상기 후 처리 공정은 상기 생분해성 폴리에스테르 수지의 기계적 물성, 생분해도, 내 UV 특성, 광학적 특성 또는 내 가수분해성을 적절하게 조절할 수 있다.
- [0357] 상기 펠릿이 제조된 후, 상기 생분해성 폴리에스테르 수지는 상기 이종의 생분해성 수지와 컴파운딩될 수 있다. 또한, 상기 무기 필러, 상기 광 안정제, 상기 색 보정제, 상기 신울 향상제 또는 상기 기타 첨가제 중 적어도

하나 이상이 상기 생분해성 폴리에스테르 수지 및 상기 이종의 생분해성 수지와 컴파운딩될 수 있다.

- [0358] 상기 컴파운딩 공정은 다음과 같다.
- [0359] 상기 생분해성 폴리에스테르 수지 및 상기 이종의 생분해성 수지는 상기 무기 필러, 상기 열 안정제, 상기 색 보정제, 상기 금속염 또는 상기 기타 첨가제 중 적어도 하나 이상과 혼합되고, 압출기에 투입된다. 상기 혼합된 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물은 상기 압출기 내에서 약 120℃ 내지 약 260℃의 온도로 용융되고, 서로 혼합된다. 이후, 상기 용융 혼합된 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물은 압출되고, 냉각되고, 커팅되어, 재 펠렛화된다. 이와 같은 과정에 의해서, 상기 이종의 생분해성 수지와 복합화되어, 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물이 제조될 수 있다.
- [0360] 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지에 의해서, 생분해성 폴리에스테르 필름이 제조될 수 있다.
- [0361] 상기 생분해성 폴리에스테르 필름의 두께는 약 5 μ m 내지 약 300 μ m일 수 있다. 예를 들어, 상기 생분해성 폴리에스테르 필름의 두께는 약 5 μ m 내지 약 180 μ m, 약 5 μ m 내지 약 160 μ m, 약 10 μ m 내지 약 150 μ m, 약 15 μ m 내지 약 130 μ m, 약 20 μ m 내지 약 100 μ m, 약 25 μ m 내지 약 80 μ m 또는 약 25 μ m 내지 약 60 μ m일 수 있다.
- [0362] 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 필름은 앞서 설명한 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물과 실질적으로 동일한 가수분해도 및 생분해도를 가질 수 있다.
- [0363] 한편, 상기 생분해성 폴리에스테르 필름은 상기 생분해성 폴리에스테르 수지 또는 생분해성 폴리에스테르 수지 펠렛을 이용하여 제조할 수 있다.
- [0364] 구체적으로, 상기 생분해성 폴리에스테르 필름의 제조방법은 실시예에 따른 생분해성 수지 조성물을 제조하는 단계 및 상기 생분해성 수지 조성물을 건조 및 용융압출하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0365] 상기 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물을 건조 및 용융압출하는 단계에서, 상기 건조는 약 60℃ 내지 약 100℃에서 약 2시간 내지 약 12시간 동안 수행될 수 있다. 구체적으로, 상기 건조는 약 65℃ 내지 약 95℃, 약 70℃ 내지 약 90℃ 또는 약 75℃ 내지 약 85℃에서 약 3시간 내지 약 12시간 또는 약 4시간 내지 약 10시간 동안 수행될 수 있다. 펠렛의 건조 공정 조건이 상기 범위를 만족함으로써, 제조되는 생분해성 폴리에스테르 필름, 또는 성형품의 품질을 더욱 향상시킬 수 있다. 상기 건조 단계를 거친 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물의 수분 함량은 상기 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물 전체 중량을 기준으로 약 500ppm이하 일 수 있다.
- [0366] 상기 건조 및 용융 압출 단계에서, 상기 용융압출은 약 250℃ 이하의 온도에서 수행될 수 있다. 예를 들어, 상기 용융압출은 약 245℃ 이하, 약 220℃ 이하, 약 215℃ 이하, 약 100℃ 내지 약 250℃, 약 120℃ 내지 약 245℃ 또는 약 130℃ 내지 약 215℃의 온도에서 수행될 수 있다. 상기 용융압출은 블로운 필름(blown film) 공정으로 수행될 수 있다.
- [0367] 생분해성 폴리에스테르 성형품
- [0368] 상기 생분해성 폴리에스테르 수지를 이용하여 생분해성 폴리에스테르 성형품이 제조될 수 있다.
- [0369] 구체적으로, 상기 성형품은 상기 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물이 압출, 사출 등 당업계에 공지된 방법으로 성형하여 제조될 수 있으며, 상기 성형품은 사출 성형품, 압출 성형품, 박막 성형품, 블로우 몰딩(blow molding) 또는 블로우 성형품, 3D 필라멘트, 건축용 내장재 등일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0370] 예를 들어, 상기 성형품은 농업용 멀칭(mulching) 필름, 일회용 장갑, 일회용 필름, 일회용 봉투, 식품 포장재, 쓰레기 종량제 봉투 등으로 이용될 수 있는 필름 또는 시트 형태일 수 있고, 직물, 편물, 부직포, 로프(rope) 등으로 이용될 수 있는 섬유 형태일 수 있다. 또한, 도 2에 도시된 바와 같이, 상기 성형품은 도시락 등과 같은 식품 포장용 용기로 이용될 수 있는 1회용 용기(10)일 수 있다. 또한, 상기 성형품은 일회용 빨대, 수저(숟가락), 식판, 포크 등의 다양한 형태의 성형품일 수도 있다.
- [0371] 특히, 상기 성형품은 충격흡수에너지 및 경도 등의 물성은 물론, 특히 내충격성 및 내구성을 향상시킬 수 있는 상기 생분해성 폴리에스테르 수지로부터 형성될 수 있으므로, 저온에서 보관 및 운송되는 제품의 포장재, 내구성을 요하는 자동차용 내장재, 쓰레기 봉투, 멀칭 필름 및 일회용 제품에 적용시 우수한 특성을 발휘할 수 있다.
- [0372] 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물은 하기와 같은 방법에 의해서 생분해도가 측정될 수 있다.
- [0373] 상기 생분해도가 측정되기 위해서, 상기 실시예에 따른 생분해성 수지 조성물은 퇴비와 혼합되고, 온도 60℃,

습도 90%에서 생분해 가속화 테스트가 실시되었다. 일정 기간 경과 후, 겔 투과 크로마토그래피(GPC)가 사용되어, 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물의 수평균 분자량이 측정되었다. 초기 수평균 분자량과 일정 기간 생분해 후 수평균 분자량의 차이를 초기 수평균 분자량으로 나눈 값으로 상기 생분해도가 도출되었다.

[0374] 상기 생분해도는 하기의 수식 4로 표시될 수 있다.

[수식 4]

$$\text{생분해도}(\%) = \frac{\text{초기 수평균 분자량} - \text{생분해 후 수평균 분자량}}{\text{초기 수평균 분자량}} \times 100$$

[0376]

[0377] 여기서, 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물은 퇴비와 혼합되고, 온도 60℃, 습도 90%에서 일정 기간 동안 생분해 가속화 테스트를 거친다. 생분해 가속화 테스트가 진행되기 전 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물의 초기 수평균 분자량 및 일정 기간 생분해 가속화 테스트를 거친 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물의 생분해 후 수평균 분자량이 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의해서 측정된다.

[0378] 상기 생분해도는 초기 수평균 분자량과 일정 기간, 생분해 후 수평균 분자량의 차이를 초기 수평균 분자량으로 나눈 값으로 도출되었다.

[0379] 또한, 상기 퇴비는 약 40wt%의 돈분, 약 15wt%의 계분, 약 37wt%의 톱밥, 약 5wt%의 제오라이트 및 약 3wt%의 미생물 제제를 포함할 수 있다.

[0380] 또한, 상기 퇴비의 제조원은 태흥 F&G이고, 상기 퇴비의 제품명은 지생토(부산물비료 1등급 퇴비)일 수 있다.

[0381] 또한, 상기 생분해도가 측정될 때, 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물은 약 300 μ m의 두께를 가지는 시트로 제조된다 이후, 상기 제조된 시트가 약 30mm×30mm의 크기로 절단되어, 플레이크가 제조된다. 상기 플레이크가 상기 퇴비와 혼합되어, 상기 생분해 가속화 테스트가 진행될 수 있다.

[0382] 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물에서, 1주 후 생분해도는 약 40% 내지 약 70%일 수 있다. 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물에서, 상기 1주 후 생분해도는 약 45% 내지 약 65%일 수 있다. 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물에서, 상기 1주 후 생분해도는 약 47% 내지 약 63%일 수 있다. 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물에서, 상기 1주 후 생분해도는 약 49% 내지 약 62%일 수 있다.

[0383] 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물에서, 2주 후 생분해도는 약 50% 내지 약 70%일 수 있다. 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물에서, 상기 2주 후 생분해도는 약 55% 내지 약 68%일 수 있다.

[0384] 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물에서, 3주 후 생분해도는 약 63% 내지 약 75%일 수 있다. 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물에서, 상기 3주 후 생분해도는 약 63% 내지 약 73%일 수 있다.

[0385] 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물에서, 4주 후 생분해도는 약 73% 내지 약 85%일 수 있다. 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물에서, 상기 4주 후 생분해도는 75% 내지 82%일 수 있다.

[0386] 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물에서, 6주 후 생분해도는 약 80% 내지 약 90%일 수 있다. 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물에서, 상기 6주 후 생분해도는 약 82% 내지 약 88%일 수 있다.

[0387] 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물에서, 9주 후 생분해도는 약 85% 이상일 수 있다. 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물에서, 상기 9주 후 생분해도는 약 87% 이상일 수 있다. 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물에서, 상기 9주 후 생분해도는 약 88% 이상일 수 있다. 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물에서, 상기 9주 후 생분해도는 약 89% 이상일 수 있다. 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물에서, 상기 9주 후 생분해도는 약 90% 이상일 수 있다.

[0388] 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물에서, 1주부터 2주까지의 생분해도 증가율은 약 4%/주 내지 약 15%/주일 수 있다. 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물에서, 상기 1주부터 2주까지의 생분해도 증가율은 약 5%/주 내지 약 13%/주일 수 있다.

[0389] 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물은 하기와 같은 방법에 의해서 가수분해도가 측정될 수 있다.

[0390] 상기 가수분해도가 측정되기 위해서, 상기 실시예에 따른 생분해성 수지 조성물은 80℃의 물(100% RH)에 침지된 후, 가수분해도 가속화 테스트가 실시된다. 일정 기간 경과 후, 겔 투과 크로마토그래피(GPC)가 사용되어, 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물의 수평균 분자량이 측정되었다. 초기 수평균 분자량과 일정 기간 가수분해 후 수평균 분자량의 차이를 초기 수평균 분자량으로 나눈 값으로 상기 가수분해도가 도출되었다.

[0391] 상기 생분해도는 하기의 수식 5로 표시될 수 있다.

[0392] [수식 5]

$$\text{가수분해도}(\%) = \frac{\text{초기 수평균 분자량} - \text{가수분해 후 수평균 분자량}}{\text{초기 수평균 분자량}} \times 100$$

[0393]

[0394] 여기서, 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물은 80℃의 물에 침지된 후, 일정 기간 동안 가수분해 가속화 테스트를 거친다. 가수분해 가속화 테스트가 진행되기 전 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물의 초기 수평균 분자량 및 일정 기간 가수분해 가속화 테스트를 거친 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물의 가수분해 후 수평균 분자량이 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의해서 측정된다.

[0395] 상기 가수분해도는 초기 수평균 분자량과 일정 기간, 가수분해 후 수평균 분자량의 차이를 초기 수평균 분자량으로 나눈 값으로 도출되었다.

[0396] 또한, 상기 가수분해도가 측정될 때, 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물은 약 300 μ m의 두께를 가지는 시트로 제조된다 이후, 상기 제조된 시트가 약 30mm×30mm의 크기로 절단되어, 플레이크가 제조된다. 상기 플레이크가 상기 온수에 침지되어, 상기 가수분해 가속화 테스트가 진행될 수 있다.

[0397] 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물에서, 1주 후 가수분해도는 약 40% 내지 약 65%일 수 있다. 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물에서, 상기 1주 후 가수분해도는 약 45% 내지 약 63%일 수 있다.

[0398] 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물에서, 2주 후 가수분해도는 약 80% 내지 약 93%일 수 있다. 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물에서, 상기 2주 후 가수분해도는 약 85% 내지 약 92%일 수 있다.

[0399] 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물에서, 3주 후 가수분해도는 약 90% 내지 약 97%일 수 있다. 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물에서, 3주 후 가수분해도는 약 91% 내지 약 96%일 수 있다.

[0400] 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물에서, 4주 후 가수분해도는 약 92% 내지 약 99%일 수 있다. 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물에서, 4주 후 가수분해도는 약 93% 내지 약 97%일 수 있다.

[0401] 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물에서, 6주 후 가수분해도는 약 94%이상일 수 있다. 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물에서, 6주 후 가수분해도는 약 95%이상일 수 있다.

[0402] 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물에서, 9주 후 가수분해도는 약 95%이상일 수 있다. 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물에서, 9주 후 가수분해도는 약 96%이상일 수 있다.

[0403] 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물에서, 1주부터 2주까지 가수분해도 증가율은 약 25%/주 내지 약 50%/주일 수 있다. 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물에서, 상기 1주부터 2주까지의 가수분해도 증가율은 약 29%/주 내지 약 50%/주일 수 있다. 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물에서, 상기 1주부터 2주까지의 가수분해도 증가율은 약 30%/주 내지 약 45%/주일 수 있다.

[0404] 실시예에 따른 생분해성 수지 조성물이 상기와 같은 범위로 가수분해도 및 가수분해도 증가율을 가지기 때문에, 실시예에 따른 생분해성 수지 조성물은 일상 생활 영역에서는 적당한 내구성을 가지면서, 폐기 시, 용이하게 가수분해될 수 있다. 즉, 실시예에 따른 생분해성 수지 조성물은 적절한 범위로 가수분해도 및 가수분해도 증가율을 가지기 때문에, 일회용 포장 등에 적절한 기간으로 사용될 때, 충분한 내가수분해성을 가질 수 있다. 또한, 실시예에 따른 생분해성 수지 조성물은 토양 내에서 뿐만 아니라, 강 또는 바다 등에 폐기될 때도, 충분한 시간이 흐르고, 가수분해 및 생분해 등에 의해서 용이하게 분해될 수 있다.

[0405] 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물에서, 지방족 카르복실산 당 생분해도가 약 1.5이상일 수 있다. 또한, 상기 지방족 카르복실산 당 생분해도가 약 1.65 이상일 수 있다. 상기 지방족 카르복실산 당 생분해

도가 약 1.75 이상일 수 있다. 상기 지방족 카르복실산 당 생분해도가 약 1.8 이상일 수 있다. 상기 지방족 카르복실산 당 생분해도가 약 1.85 이상일 수 있다. 상기 지방족 카르복실산 당 생분해도가 약 1.90 이상일 수 있다. 상기 지방족 카르복실산 당 생분해도의 최대 값은 약 4일 수 있다.

[0406] 상기 지방족 카르복실산 당 생분해도는 상기 9주 후 생분해도를 전체 디카르복실산 기준 상기 지방족 카르복실산의 비율로 나눈 값이다. 상기 지방족 카르복실산 당 생분해도는 상기 9주 후 생분해도를 전체 디카르복실산 기준 상기 지방족 카르복실산의 몰% 비율로 나눈 값이다.

[0407] 상기 지방족 카르복실산 당 생분해도는 하기의 수식 6으로 표시될 수 있다.

[0408] [수식 6]

$$\text{지방족 카르복실산 당 생분해도} = \frac{\text{9주 후 생분해도}}{\text{전체 카르복실산 중 지방족 카르복실산 함량(몰\%)}}$$

[0409]

[0410] 상기 제 1 블록의 개수, 제 2 블록의 개수, 상기 지방족 디카르복실산의 함량 또는 상기 방향족 디카르복실산의 함량 등과 같은 상기 생분해성 폴리에스테르 수지의 조성, 상기 생분해성 폴리에스테르 수지를 제조하는 공정 조건, 상기 보강재, 상기 금속염, 상기 내가수분해제, 상기 사슬 연장제, 상기 올리고머 또는 상기 열 안정제 등이 적절하게 조절되어, 상기 지방족 카르복실산 당 생분해도가 상기의 범위를 가질 수 있다.

[0411] 또한, 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물의 산가는 약 0.01 mg KOH/g 내지 약 3 mg KOH/g 일 수 있다. 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물의 산가는 약 0.1 mg KOH/g 내지 약 2.5 mg KOH/g 일 수 있다. 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물의 산가는 약 0.1 mg KOH/g 내지 약 2.3 mg KOH/g 일 수 있다.

[0412] 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물은 상기의 범위와 같은 산가를 가지기 때문에, 상기와 같은 가수분해도 특성 및 생분해도 특성을 가질 수 있다.

[0413] 또한, 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물은 질소 원소를 포함할 수 있다. 상기 질소 원소는 상기 금속염 및/또는 상기 사슬 연장제 등에서 유래될 수 있다. 상기 질소 원소의 함량은 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물 기준으로 약 0.1ppm 내지 약 500ppm일 수 있다. 상기 질소 원소의 함량은 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물 기준으로 약 1ppm 내지 약 400ppm일 수 있다. 상기 질소 원소의 함량은 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물 기준으로 약 1ppm 내지 약 300ppm일 수 있다. 상기 질소 원소의 함량은 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물 기준으로 약 1ppm 내지 약 100ppm일 수 있다.

[0414] 또한, 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물은 실리콘 원소를 포함할 수 있다. 상기 실리콘 원소는 상기 내가수분해제 등에 의해서 유래될 수 있다. 상기 실리콘 원소의 함량은 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물 기준으로 약 0.1ppm 내지 약 100ppm일 수 있다. 상기 실리콘 원소의 함량은 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물 기준으로 약 0.5ppm 내지 약 90ppm일 수 있다. 상기 실리콘 원소의 함량은 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물 기준으로 약 1ppm 내지 약 80ppm일 수 있다. 상기 실리콘 원소의 함량은 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물 기준으로 약 1ppm 내지 약 50ppm일 수 있다.

[0415] 또한, 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물은 금속 원소를 포함할 수 있다. 상기 금속 원소는 상기 금속염으로부터 유래될 수 있다. 상기 금속 원소의 함량은 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물 기준으로 약 0.1ppm 내지 약 100ppm일 수 있다. 상기 금속 원소의 함량은 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물 기준으로 약 0.5ppm 내지 약 90ppm일 수 있다. 상기 금속 원소의 함량은 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물 기준으로 약 1ppm 내지 약 80ppm일 수 있다. 상기 금속 원소의 함량은 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물 기준으로 약 1ppm 내지 약 50ppm일 수 있다.

[0416] 또한, 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물은 표면 장력, 수접촉각, 디아이오도 메탄 접촉각, 표면 자유 에너지(surface free energy), 분산도(disperse) 및 극성도를 가질 수 있다.

[0417] 상기 표면 장력, 상기 수접촉각, 상기 디아이오도 메탄 접촉각, 상기 표면 자유 에너지(surface free energy), 상기 분산도(disperse) 및 상기 극성도는 상기 폴리에스테르 시트의 표면에서 측정될 수 있다.

[0418] 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물에서, 상기 표면 장력은 약 30dyne 내지 약 55dyne일 수 있다. 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물에서, 상기 표면 장력은 약 35dyne 내지 약 50dyne일

수 있다.

- [0419] 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물에서, 상기 수접촉각은 약 60° 내지 약 90° 일 수 있다. 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물에서, 상기 수접촉각은 약 65° 내지 약 85° 일 수 있다. 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물에서, 상기 수접촉각은 약 67° 내지 약 80° 일 수 있다.
- [0420] 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물에서, 상기 디아이오도 메탄 접촉각은 약 20° 내지 약 40° 일 수 있다. 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물에서, 상기 디아이오도 메탄 접촉각은 약 20° 내지 약 35° 일 수 있다.
- [0421] 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물에서, 상기 표면 자유 에너지는 약 40mN/m 내지 약 60mN/m 일 수 있다. 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물에서, 상기 표면 자유 에너지는 약 42mN/m 내지 약 55mN/m 일 수 있다.
- [0422] 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물에서, 상기 분산도는 약 35mN/m 내지 약 55mN/m 일 수 있다. 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물에서, 상기 분산도는 약 40mN/m 내지 약 50mN/m 일 수 있다.
- [0423] 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물에서, 상기 극성도는 약 2mN/m 내지 약 8mN/m 일 수 있다. 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물에서, 상기 극성도는 약 3mN/m 내지 약 7mN/m 일 수 있다.
- [0424] 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물은 상기 상기 생분해성 폴리에스테르 수지, 상기 올리고머, 상기 보강재, 상기 사슬 연장제, 상기 금속염, 상기 내가수분해제 및 상기 열 안정제 등의 조성 및 상기 에스테르화 반응, 상기 축중합 반응, 상기 사슬 연장 반응 및 상기 열처리 반응 등의 공정에 의해서, 상기 표면 장력, 상기 수접촉각, 상기 디아이오도 메탄 접촉각, 상기 표면 자유 에너지(surface free energy), 상기 분산도(disperse) 및 상기 극성도는 상기와 같은 범위를 가질 수 있다. 이에 따라서, 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물은 적절한 가수분해도 및 적절한 생분해도를 가질 수 있다.
- [0425] 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물은 인장강도, 모듈러스 및 파단 신율을 가질 수 있다.
- [0426] 먼저, 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물의 인장강도, 모듈러스 및 파단 신율이 측정되기 위해서, 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물에 의해서 생분해성 폴리에스테르 시트가 제조된다.
- [0427] 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물은 약 80°C의 온도에서, 약 1시간 동안 건조되고, 스테인레스 스틸 내에 배치되고, 약 210°C의 온도에서, 약 10 MPa의 압력으로, 약 3분 동안 압축되어, 약 300 μ m의 두께를 가지는 생분해성 폴리에스테르 시트가 제조될 수 있다.
- [0428] 상기 인장 강도, 상기 파단 신율 및 상기 모듈러스는 하기의 방법에 의해서 측정될 수 있다. ASTM D638 V형 기준으로 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 시트가 재단되어 시편이 제조된 후, 인스트론(INSTRON)사의 만능시험기(UTM, 모델명 4206-001)에 의해서, 인장속도 100mm/분의 속도로 실험한 후, 설비에 내장된 프로그램에 의하여 상기 인장 강도(kgf/mm² =9.8Mpa), 상기 파단 신율 및 상기 모듈러스가 측정될 수 있다.
- [0429] 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물에서, 상기 인장 강도는 약 30 MPa 내지 약 60 MPa 일 수 있다. 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물에서, 상기 인장 강도는 약 35 MPa 내지 약 60 MPa 일 수 있다. 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물에서, 상기 인장 강도는 약 40 MPa 내지 약 60 MPa 일 수 있다. 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물에서, 상기 인장 강도는 약 45 MPa 내지 약 60 MPa 일 수 있다.
- [0430] 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물에서, 상기 파단 신율은 약 800% 내지 약 1200% 일 수 있다. 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물에서, 상기 파단 신율은 약 800% 내지 약 1100% 일 수 있다. 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물에서, 상기 파단 신율은 약 850% 내지 약 1050% 일 수 있다.
- [0431] 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물에서, 상기 모듈러스는 약 50 MPa 내지 약 110 MPa 일 수 있다. 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물에서, 상기 모듈러스는 약 55 MPa 내지 약 105 MPa 일 수 있다. 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물에서, 상기 모듈러스는 약 60 MPa 내지 약 100 MPa 일 수 있다. 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물에서, 상기 모듈러스는 약 65 MPa 내지 약 95 MPa 일 수 있다. 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물에서, 상기 모듈러스는 약 70 MPa 내지 약 90 MPa 일 수 있다.
- [0432] 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물은 상기와 같은 범위로, 인장 강도, 파단 신율 및 모듈러스를

가지기 때문에, 사용 기간 동안에 적절한 기계적 물성을 가질 수 있다.

- [0433] 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물은 디올, 방향족 디카르복실산 및 지방족 디카르복실산을 포함하는 폴리에스테르 수지; 및 탁도 변화율이 낮은 섬유계 보강재를 포함한다.
- [0434] 상기 섬유계 보강재는 상기 디올에 대해서 높은 분산 특성 및 낮은 응집 특성을 가질 수 있다. 이에 따라서, 상기 섬유계 보강재는 상기 디올 내에서 응집되지 않고, 균일하게 분산되어, 상기 폴리에스테르 수지의 제조 공정에 투입될 수 있다.
- [0435] 이에 따라서, 상기 섬유계 보강재는 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물 내에 균일하게 분산될 수 있다.
- [0436] 상기 섬유계 보강재는 높은 전기 전도도를 가질 수 있다. 또한, 상기 섬유계 보강재는 적절한 중횡비를 가질 수 있다. 상기 섬유계 보강재는 적절한 함량으로 셀레이트 또는 카르복실레이트를 포함할 수 있다. 또한, 상기 섬유계 보강재는 적절한 제타 전위를 가질 수 있다. 또한, 상기 섬유계 보강재는 적절한 유리 전이 온도를 가질 수 있다. 또한, 상기 섬유계 보강재는 적절한 최대 열 분해 온도를 가질 수 있다.
- [0437] 이에 따라서, 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물은 향상된 기계적 물성, 향상된 열적 물성, 향상된 광학적 물성 및 향상된 전기적 물성을 가질 수 있다.
- [0438] 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물은 사용자의 사용 기간 내에 일정 이상의 기계적 및 화학적 물성을 유지시킬 수 있다.
- [0439] 따라서, 실시예에 따른 생분해 필름 및 생분해 성형품은 상기와 같이, 향상된 물성을 가질 수 있다.
- [0440] 상기 내용을 하기 실시예에 의하여 더욱 상세하게 설명한다. 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐, 실시예의 범위가 이들만으로 한정되는 것은 아니다.
- [0442] <제조예>
- [0443] 셀룰로오스 나노크리스탈
- [0444] 제품명, 제조사 : DextraCel™, Anomera
- [0445] pH : 5 내지 8
- [0446] 전도도 : 209 μ S/cm(약 2wt%의 수분산액에서 pH 미터에 의해서 측정됨)
- [0447] 수분 함량 : 4wt% 내지 6wt%
- [0448] 직경 : 5nm 내지 10nm
- [0449] 길이 : 150nm 내지 250nm
- [0450] 카르복실레이트 함량 : 0.12 mol/kg 내지 0.2 mol/kg
- [0451] 제타 포텐셜 : -40mV 내지 -50mV
- [0452] 유리전이온도 : 90.6℃
- [0453] 1시간 후 탁도 : 250 NTU
- [0454] 2일 후 탁도 : 233 NTU
- [0455] 6일 후 탁도 : 220 NTU
- [0456] 열 분해 시작 온도 : 226℃
- [0457] 최대 열 분해 온도 : 347℃
- [0458] 히드록시기 기준 카르복실기 강도 : 0.7
- [0459] 전처리된 셀룰로오스 나노크리스탈의 제조

- [0460] 약 1 μm 내지 약 50 μm 의 입자 크기를 갖는 건조 분말(dry powder) 형태의 셀룰로오스 나노크리스탈을 1 중량%로 물에 분산시킨 후, 팁(tip) 타입의 초음파 분산기를 이용하여 20000 J/s의 출력으로 1분 동안 초음파 처리하여 전처리된 나노 셀룰로오스를 제조하였다.
- [0462] <실시에>
- [0463] 실시예 1
- [0464] 생분해성 폴리에스테르 수지의 제조
- [0465] 제 1 단계: 전처리하여 슬러리를 얻는 단계
- [0466] 표 1에 나타낸 바와 같이, 전처리된 나노 셀룰로오스, 1,4-부탄디올(1,4-BDO) 및 테레프탈산(TPA)의 몰비(1,4-BDO:TPA) 1.25:1로 혼합하고 무촉매 상태에서 슬러리 탱크(슬러리 탱크의 최하부는 앵커(anchor) 타입, 교반기(agitator)까지의 높이 40mm, 3개의 회전 날개가 구비됨)에 투입하였다. 이때, 상기 테레프탈산(TPA)의 D50은 123 μm 이었다. 또한, 하기의 표 1에서, 상기 나노 셀룰로오스의 함량은 상기 부탄디올 및 상기 테레프탈산 전체 중량을 기준으로 wt% 단위이다.
- [0467] 그 다음, 상기 혼합물을 60 $^{\circ}\text{C}$ 에서 100rpm으로 1시간 동안 교반하여 전처리 하였고, 상분리 없이 슬러리를 얻었다. 이에 따라서, 상기 슬러리 형태로, 제 1 원료 조성물이 제조되었다.
- [0468] 마찬가지로, 1,4-부탄디올 및 아디픽산이 약 1.3:1의 몰비로 혼합되어, 제 2 원료 조성물이 제조되었다.
- [0469] 제 2 단계: 예비 중합체를 얻는 단계
- [0470] 상기 제 1 원료 조성물을 공급 라인을 통해 반응기에 투입하고, 여기에 티타늄계 촉매인 테트라부틸티타네이트(Dupont, Tyzor TnBT 제품) 250ppm을 투입한 후, 220 $^{\circ}\text{C}$ 및 상압에서 부산물인 물의 95% 배출될 때까지 약 2시간 동안 1 차 에스테르화 반응을 진행하였다.
- [0471] 디카르복실산 성분 총 몰수를 기준으로 아디프산(AA)의 함량이 51몰%가 되도록 상기 제 2 원료 조성물이 상기 반응 생성물에 티타늄계 촉매인 테트라부틸티타네이트(Dupont, Tyzor TnBT 제품)와 함께 투입된다. 이때, 상기 촉매는 디올, 방향족 디카르복실산 및 지방족 디카르복실산의 총 중량을 기준으로 약 200ppm의 함량으로 투입될 수 있다. 이후, 약 210 $^{\circ}\text{C}$ 및 상압에서 부산물인 물의 95% 배출될 때까지 약 2시간 45분 동안 2차 에스테르화 반응을 진행하여 2차 에스테르화 반응 생성물이 생성되었다. 이에 따라서, 약 900g/mol의 중량 평균 분자량을 가지는 예비 중합체가 제조되었다.
- [0472] 제 3 단계: 축중합 반응시키는 단계
- [0473] 상기 축중합 반응기에 상기 예비 중합체, 400ppm의 티타늄계 촉매인 테트라부틸티타네이트(Dupont, Tyzor TnBT 제품) 및 200ppm의 트리에틸렌포스페이트 안정제를 넣고 약 10분 동안 안정화시켰다. 이후, 상기 반응 혼합물을 240 $^{\circ}\text{C}$ 로 승온한 후, 0.5torr에서 3.3시간 동안 축중합 반응을 하여 100000g/mol의 중량평균분자량을 갖는 중합체를 제조하였다.
- [0474] 이후, 상기 중합체는 5 $^{\circ}\text{C}$ 로 냉각된 후, 펠릿 커팅기로 커팅되어 생분해성 폴리에스테르 수지 펠릿이 제조되었다.
- [0475] 실시예 2 내지 3 및 비교예 1 내지 3
- [0476] 하기의 표 1 및 표 2에 나타낸 바와 같이, 상기 제 1 원료 조성물의 함량, 상기 제 2 원료 조성물의 함량, 에스테르 반응 시간 및 축중합 반응시간이 달라진다. 상기 함량을 제외하고, 나머지 공정은 실시예 1을 실질적으로 참조하여 진행되었다.

표 1

구분	CNC (wt%)	제1원료조성물 몰비 (BDO : TPA)	제2원료조성물 몰비 (BDO : AA)	TPA 입도 (μm)
실시예 1	0.08	1.25:1	1.3:1	123
실시예 2	0.05	1.4:1	1.3:1	100
실시예 3	0.1	1.5:1	1.3:1	130

비교예 1		1.1:1	1.3:1	100
비교예 2		2.0:1	1.3:1	220

표 2

[0478]

구분	TPA (mol%)	AA (mol%)	제1에스테르화 공정 시간 (hr)	제2에스테르화 공정 시간 (hr)	축중합 시간 (hr)
실시예 1	49	51	2.0	2.5	3.3
실시예 2	48	52	1.8	2.2	4.0
실시예 3	48	52	2	2	3.6
비교예 1	48	52	2	2.5	6.0
비교예 2	54	46	2.5	2	5.5

[0479]

생분해성 폴리에스테르 시트의 제조

[0480]

두 장의 테프론시트를 준비한 뒤, 한 장의 테프론시트위에 스테인리스강(SUS) 틀(면적 12cmX12cm)을 위치시키고, 상기 제조한 폴리에스테르 수지 펠렛 약 7g을 스테인리스강(SUS) 틀(면적 12cmX12cm)에 넣은 뒤 다른 한 장의 테프론시트로 덮고, 약 25cmX25cm의 면크기를 가지는 핫 프레스(Hot Press, 제조사: 위드랩, 모델명: WL 1600SA)의 중앙에 위치시켰다. 이를, 약 210℃에서, 약 10Mpa의 압력 하에 약 3분간 유지한 후, 탈착하고, 이를 바로 약 20℃ 물에서 약 30초 동안 냉각한 후, 면적 약 10cmX10cm 및 두께 약 300 μ m의 생분해성 폴리에스테르 시트를 제조하였다.

[0481]

평가예

[0482]

평가예 1: 평균 입경(D50) 및 표준편차

[0483]

<방향족 디카르복실산의 평균 입경(D50) 및 표준편차>

[0484]

입자 크기 분포(PSD)에서 입도분석기 Microtrac S3500(Microtrac Inc)를 이용하여 하기 조건으로 방향족 디카르복실산(TPA 또는 DMT)의 평균 입경(D50) 및 표준편차(SD, Standard Deviation)를 구하였다:

[0485]

사용환경

[0486]

- 온도: 10 내지 35℃, 습도: 90% RH, 비응축(non-condensing) maximum

[0487]

- 구간별 평균입도 분포인 D50 및 SD를 측정하였다.

[0488]

상기 표준편차는 분산의 제곱근을 의미하며, 소프트웨어를 이용하여 산출할수 있다.

[0489]

<나노 셀룰로오스의 입경>

[0490]

나노 셀룰로오스에 대하여, Zetasizer Nano ZS(제조사: Marven)를 이용하여 25℃의 온도 및 175°의 측정앵글각도에서 동적 광산란(DLS)의 원리를 통해 입도 및 입도 편차를 측정하였다. 이 때, 0.5의 신뢰구간에서의 다분산 지수(PdI)를 통해 도출된 피크(peak)의 값을 입경으로 측정하였다.

[0491]

평가예 2 : 유리전이온도

[0492]

시차주사열량계(Differential Scanning Calorimeter, DSC, TA instrument 社 Q500)를 사용하여, Al pan에 샘플 4 mg 샘플링하여, 10℃/min의 속도로 0℃에서 180℃까지 승온한 후, 5분간 등온(isothermal)하여 1차 열 이력 제거 과정을 수행하였고, 10℃/min의 속도로 180℃에서 -50℃까지 냉각시켜 5분간 등온하여 냉각 과정을 수행하였다. 이후, -50℃에서 180℃까지 10℃/min의 승온 속도로 승온하면서 셀룰로오스 나노 결정의 흡열 및 발열의 열량 변화를 측정하였다. 상기 승온 과정에서 유리전이온도(Tg)가 확인되었다.

[0493]

평가예 3 : 열 분해 시작 온도 및 최대 열 분해 온도

[0494]

셀룰로오스 나노 결정이 건조된 후, 약 16mg의 시료가 얻어진다. 상기 셀룰로오스 나노 결정 시료는 열 중량 분석기(TGA Q500 V20, TA instruments사)에 배치되고, 약 0℃ 부터 약 600℃의 온도까지 약 10℃/분의 속도로 질소 기체 분위기에서 승온되었다. 이때, 상기 시료의 중량이 약 4wt% 만큼 감소된 후, 상기 열 분해 시작 온도는 중량이 추가로 감소되기 시작하는 온도로 측정될 수 있다. 또한, 상기 최대 열 분해 온도는 온도 변화에 대한

상기 시료의 중량 감소율이 가장 클 때의 온도이다.

[0495] 평가예 4 : 탁도 변화율

[0496] 셀룰로오스 나노 결정(cellulose nanocrystal;CNC)이 물에 1wt%의 농도로, 1000rpm의 속도로, 30분 동안 분산되어, 상기 CNC의 수분산액이 얻어진다. 상기 수분산액이 약 1시간 동안 상온에서 방치되고, 약 120rpm의 속도로, 약 1분 동안 재 분산된 후, 상기 수분산액의 1시간 후 탁도가 측정된다. 상기 수분산액이 2일 동안 상온에서 방치되고, 약 120rpm의 속도로, 약 1분 동안 재 분산된 후, 상기 수분산액의 2일 후 탁도가 측정된다. 상기 수분산액이 6일 동안 상온에서 방치되고, 약 120rpm의 속도로, 약 1분 동안 재 분산된 후, 상기 수분산액의 6일 후 탁도가 측정된다. 상기 제 1 탁도 변화율은 상기 6일 후 탁도 및 상기 2일 후 탁도의 차이를 상기 2일 후 탁도로 나눈 값이다. 상기 탁도는 탁도계(Nippon Denshoku사, WA3000K)에 의해서 측정되었다.

[0497] 평가예 5 : 히드록실기 함량 대비 카르복실기 강도

[0498] 상기 1wt% 농도를 가지는 CNC 수분산액은 적외선 분광 광도계(PerkinElmer사, Specrum 3)에 의해서 측정되어, 적외선 흡수 스펙트럼이 얻어졌다. 이후, 상기 적외선 흡수 스펙트럼으로부터, 제 1 피크(2500⁻¹ 내지 3200cm⁻¹의 파수에 위치) 및 제 2 피크(800cm⁻¹ 내지 1600cm⁻¹의 파수에 위치)가 얻어졌다. 상기 히드록실기 함량 대비 카르복실기 강도(CHI)는 상기 제 2 피크의 최대 흡광도(PA2)를 상기 제 1 피크의 최대 흡광도(PA1)로 나눈 값이다. 상기 히드록실기 함량 대비 카르복실기 강도는 하기의 수식으로 계산될 수 있다.

[0499] [수식 2]

[0500] CHI = PA2 / PA1

[0501] 평가예 6 : 분자량 감소율

[0502] 실시예들 및 비교예들에서 제조된 생분해성 폴리에스테르 수지 시트로부터 제조된 플레이크(약 3cm×3cm)가 퇴비(제조원 : 태흥 F&G, 제품명 : 지생토 (부산물비료 1등급 퇴비), 퇴비구성성분 : 돈분 40wt%, 계분 15wt%, 톱밥37wt%, 제오라이트 5wt%, 미생물제제 3wt%)와 혼합되고, 온도 60℃, 습도 90% 생분해 가속화 테스트가 실시되었다. 겔 투과 크로마토그래피(GPC)가 사용되어, 실시예들 및 비교예들의 폴리에스테르 수지 조성물에서, 63일이 도과된 후 수평균 분자량이 측정되었다. 초기 수평균 분자량과 일정 기간 도과 후 수평균 분자량의 차이를 초기 수평균 분자량으로 나눈 값을 분자량 감소율로 도출하였다.

[0503] GPC 장비 및 측정 조건은 하기와 같다.

[0504] 샘플 전처리 : PBAT chip 0.035mg을 THF 1.5 ml에 용해

[0505] 측정 장치: waters 社 e2695

[0506] 주입 속도(Flow rate): 1ml/min in THF

[0507] 주입량: 50 μl

[0508] 컬럼 온도(Column Temp): 40℃

[0509] 감지기(Detector): ELSD

[0510] 컬럼(Column): Styragel Column HR 5E, HR4, HR2

[0511] [수식 4]

$$\text{분자량 감소율(\%)} = \frac{\text{초기 수평균 분자량} - \text{63일 후 수평균 분자량}}{\text{초기 수평균 분자량}} \times 100$$

[0512]

[0513] 평가예 7 : 생분해도

[0514] 상기 실시예들 및 비교예들에서 제조된 샘플에 대하여, KS M3100-1에 따라 이산화탄소의 발생량을 측정하여 생분해도를 측정했다. 구체적으로, 퇴비 공장에서 제조된 퇴비만 있는 접종원용기를 준비하고, 상기 퇴비에 상기 퇴비의 건조 중량의 5 중량%의 필름을 투입한 시험용기를 준비했다. 이후, 온도 58±2℃, 함수율 50% 및 산소

농도 6% 이상의 조건에서 180일 동안 배양하며, 각 용기에서 발생하는 이산화탄소를 포집하고, 이를 페놀프탈레인 수용액으로 적정함으로써 각 용기에서 발생하는 이산화탄소 발생량을 측정하였다. 측정된 이산화탄소 발생량으로 하기 수식 5에 따라 생분해도를 계산하였다.

[0515] [수식 5]

$$\text{생분해도(\%)} = \frac{(\text{시험용기에서의 CO}_2 \text{ 발생량}) - (\text{접종원용기에서의 CO}_2 \text{ 발생량})}{\text{생분해 수지의 이론적인 CO}_2 \text{ 발생량}} \times 100$$

[0516]

[0517] 평가예 8: 인장 강도, 모듈러스 및 파단 신율

[0518] 실시예 및 비교예에서 제조된 약 300 μ m의 두께의 폴리에스테르 시트는 ASTM D638 V형 기준으로 실시예 또는 비교예에서 제조된 생분해성 폴리에스테르 시트를 재단하여 시편을 만든 후, 인스트론(INSTRON)사의 만능시험기(UTM, 모델명 4206-001)을 이용하여 인장속도 100mm/분의 속도로 실험한 후, 설비에 내장된 프로그램에 의하여 인장 강도(kgf/mm² =9.8Mpa), 파단 신율 및 모듈러스를 측정하였다.

[0519] 하기의 표 3과 같이, 실시예들 및 비교예들에 따른 생분해성 수지 조성물에서, 모듈러스, 인장강도 및 파단신도가 측정되었다.

표 3

[0520]

구분	모듈러스 (MPa)	인장강도	파단신도
실시예 1	81	46.3	920
실시예 2	78	43.5	955
실시예 3	85	45.5	937
비교예 1	70	37.3	620
비교예 2	72	38.8	632

[0521] 하기의 표 4와 같이, 분자량 감소율 및 생분해도가 도출되었다.

표 4

[0522]

구분	분자량 감소율 (%)	생분해도 (%)
실시예 1	90	90
실시예 2	91	92
실시예 3	91	91.5
비교예 1	90	90
비교예 2	83	81

[0523] 상기 표 3 및 표 4에 기재된 바와 같이, 실시예들에 따른 생분해성 수지 조성물은 향상된 기계적 강도 및 생분해도를 가졌다.

부호의 설명

[0524] 슬러리 교반기 100

에스테르화 반응부 200

축중합 반응부 300

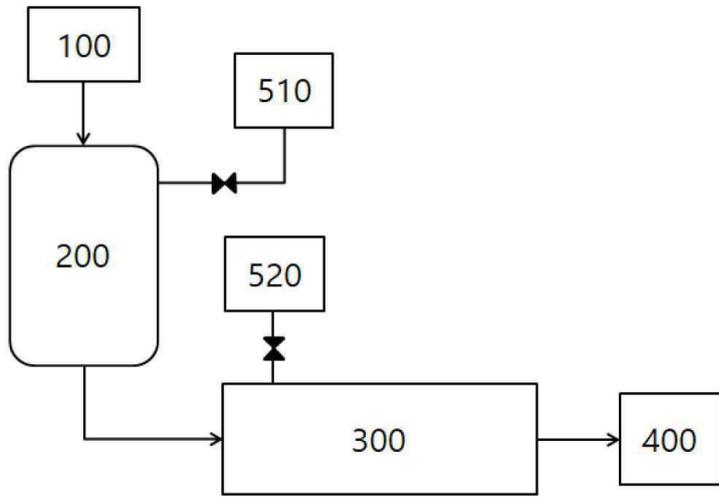
후 처리부 400

제 1 회수부 510

제 2 회수부 520

도면

도면1



도면2

