



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년07월28일
 (11) 등록번호 10-1423371
 (24) 등록일자 2014년07월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 67/04 (2006.01) *C08K 5/10* (2006.01)
C08K 3/24 (2006.01) *C08J 5/18* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2012-0023963
 (22) 출원일자 2012년03월08일
 심사청구일자 2013년05월06일
 (65) 공개번호 10-2013-0102825
 (43) 공개일자 2013년09월23일
 (56) 선행기술조사문헌
 KR1020110052528 A*
 US20020128384 A1*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
박상준
 부산광역시 연제구 중앙대로1226번길 30, 태경선
 싸인 아파트 1002호 (거제동)
(주)엘지하우시스
 서울특별시 영등포구 국제금융로 10, 원아이에프
 씨 (여의도동)
 (72) 발명자
박성하
 울산 남구 봉월로27번길 26, LG하우시스 사택
 A102호 (신정동)
성재완
 울산 남구 봉월로27번길 26, B동 404호 (신정동,
 LG화학아파트)
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
특허법인 대아

전체 청구항 수 : 총 11 항

심사관 : 이숙주

(54) 발명의 명칭 **치수 안정성을 가지는 바닥재용 수지 조성물**

(57) 요약

본 발명은 PLA수지, 가소제 및 아크릴레이트 올리고머를 포함하는 것을 특징으로 하는 바닥재용 수지 조성물을 제공한다. 아울러, 상기 수지 조성물의 시트상 성형체를 포함하는 바닥재 및 상기 수지 조성물을 압출 또는 카렌더링 공법으로 가공하여 시트상 성형체를 제조하는 단계를 포함하는 바닥재의 제조방법을 제공한다.

(72) 발명자

임정섭

경기도 군포시 금정동 진원타워 오피스텔 605호

박상준

부산광역시 연제구 중앙대로1226번길 30, 태경신씨
인 아파트 1002호 (거제동)

특허청구의 범위

청구항 1

PLA수지, 가소제 및 아크릴레이트 올리고머를 포함하고,

상기 아크릴레이트 올리고머는 아크릴레이트 모노머에 금속염을 첨가하여 형성되며, 상기 아크릴레이트 올리고머 내 이온그룹을 포함하고,

상기 아크릴레이트 올리고머 100중량부에 대해서 상기 이온그룹을 0.6~1.0중량부 포함하는 것을 특징으로 하는 바닥재용 수지 조성물.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 PLA 수지는 L-유산, D-유산, L-락타이드, D-락타이드, L,D-락타이드 및 D,L-락타이드로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상을 중합 단위로 포함하는 중합체인 바닥재용 수지 조성물.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 가소제는 비프탈레이트 가소제인 것을 특징으로 하는 바닥재용 수지 조성물.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 PLA수지 100중량부에 대해서 상기 가소제는 20~80중량부를 포함하는 것을 특징으로 하는 바닥재용 수지 조성물.

청구항 5

삭제

청구항 6

제 1항에 있어서,

상기 금속염은 1가의 양이온 또는 2가의 양이온을 포함하는 것을 특징으로 하는 바닥재용 수지 조성물.

청구항 7

제 1항에 있어서,

상기 아크릴레이트 올리고머는 중량평균분자량이 5,000~35,000인 것을 특징으로 하는 바닥재용 수지 조성물.

청구항 8

삭제

청구항 9

제 1항에 있어서,

상기 이온그룹은

아연 이온, 리튬 이온, 알루미늄 이온 및 칼륨 이온으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 바닥재용 수지 조성물.

청구항 10

제 1항에 있어서,

상기 PLA 수지 100중량부에 대하여 상기 아크릴레이트 올리고머는 10~80중량부를 포함하는 것을 특징으로 하는 바닥재용 수지 조성물.

청구항 11

제 1항에 있어서,

상기 PLA수지 100중량부에 대해서, 황제 1~5중량부, 핵제 1~5중량부 및 가교제 1~5중량부를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 바닥재용 수지 조성물.

청구항 12

제 1항에 따른 수지 조성물의 시트상 성형체를 포함하는 바닥재.

청구항 13

제 1항에 따른 수지 조성물을 압출 또는 카렌더링 공법으로 가공하여 시트상 성형체를 제조하는 단계를 포함하는 바닥재의 제조방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 PLA수지, 가소제 및 아크릴레이트 올리고머를 포함하는 것을 특징으로 하는 바닥재용 수지 조성물에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 최근 친환경 관심이 높아짐에 따라 생분해성 고분자를 이용한 건축자재 개발에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 종래의 대표적인 소재인 PVC는 가공성, 치수안정성, 내열성 등의 우수한 장점이 많아서 다양한 제품들의 원재료로 사용되고 있다. 그러나 화재시 HCL 가스가 발생한다는 단점이 있어 친환경 제품에 적용하기를 기피하고 있었다.

[0003] 상기 문제점을 해결하기 위해 많은 관심을 가지고 있는 대표적인 소재로는 PLA (poly lactic acid) 가 있다. PLA는 의료용, 의약품, 식품, 화장품용 및 공업용(PE 및 PP대체용) 등 다양한 분야에 적용되고 있고 최근 생체용 고분자 재료 개발에도 적용되고 있다. 그러나, PLA수지를 필름으로 제조하였을 경우 내열성이 낮고 치수안정성이 부족하여 바닥재에 적용하였을 때 품질문제를 일으킬 수 있다.

[0004] 대한민국 공개공보 제 10-2011-0052528호에서는 용융, 압출 및 카렌더링 공법이 적용될 수 있는 바닥재용 조성물에 대해서 기재하고 있기는 하나, 치수 안정층에 있어서 PLA수지 이외에 별도의 구성성분들을 개시하고 있지 않다. 이에, 본 발명에서는 종래의 PLA 필름이 가지는 치수안정성의 단점을 해결하고자 물리가교 방식을 이용하

여 바닥재용 수지 조성물을 제조하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 상기의 문제점을 해결하기 위해서, 본 발명은 일정성분을 포함하여 치수안정성을 유지할 수 바닥재용 수지 조성물, 그를 사용하여 제조된 바닥재 및 그 제조방법을 제공하고자 하였다.

과제의 해결 수단

[0006] 본 발명은 상기 목적을 달성하기 위하여, PLA수지, 가소제 및 아크릴레이트 올리고머를 포함하는 것을 특징으로 하는 바닥재용 수지 조성물을 제공한다.

[0007] 또한, 또 다른 목적을 달성하기 위하여, 상기 조성물의 시트상 성형체를 포함하는 바닥재 및 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0008] 종래의 PLA 수지는 치수안정성이 부족하고 내열성이 낮아 여러가지 품질문제를 일으킬 수 있으나, 본 발명의 수지 조성물을 사용하여 바닥재를 제조함으로써, 일정한 치수안정성 및 내열성을 확보하여 바닥재 및 인테리어 자재에 충분히 적용할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0009] 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 후술하는 실시예들을 참조하면 명확해질 것이다. 그러나 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현된 것이며, 단지 본 실시예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 본 발명의 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이며, 본 발명의 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다. 명세서 전체에 걸쳐 동일 참조 부호는 동일 구성요소를 지칭한다.

[0010] 이하, 상기 바닥재용 수지 조성물에 대해서 자세히 설명한다.

[0011] 본 발명은 PLA수지, 가소제 및 아크릴레이트 올리고머를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0012] PLA 수지는 락타이드 또는 락트산의 열가소성 폴리에스테르로서, 제조예를 들면, 옥수수, 감자 등에서 추출한 전분을 발효시켜 제조되는 락트산을 중합시켜 제조될 수 있다. 상기 옥수수, 감자 등은 얼마든지 재생 가능한 식물 자원이므로, 이들로부터 확보할 수 있는 PLA 수지는 석유 자원 고갈에 의한 문제에 효과적으로 대처할 수 있다. 또한 PLA 수지는 사용 또는 폐기 과정에서 CO₂ 등의 환경 유해 물질의 배출량이 폴리염화비닐(PVC) 등의 석유기반 소재에 비해 월등히 적고, 폐기 시에도 자연 환경 하에서 용이하게 분해될 수 있는 친환경적인 특성을 가진다.

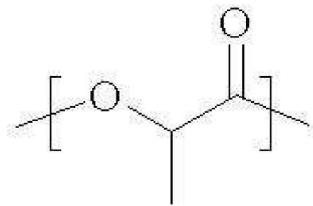
[0013] 이 때, PLA 수지는 결정질 PLA(c-PLA) 수지와 비결정질 PLA(a-PLA) 수지로 구분될 수 있다. 이때, 결정질 PLA 수지의 경우 가소제가 시트 표면으로 흘러나오는 브리딩(bleeding) 현상이 발생할 수 있으므로, 비결정질 PLA 수지를 이용하는 것이 바람직하다. 비결정질 PLA 수지를 이용하는 경우, 브리딩 현상을 방지하기 위하여 필수적으로

첨가되었던 상용화제가 첨가되지 않아도 되는 장점이 있다. 비정질 PLA 수지를 이용하는 경우, PLA 수지는 100% 비정질PLA 수지를 이용하는 것이 가장 바람직하며, 필요에 따라서는 결정질과 비정질이 공존하는 PLA 수지를 이용할 수 있다.

[0014] 본 발명에서 PLA수지의 종류는, 특별히 제한되지 않으며, 예를 들면, 락타이드(lactide) 또는 유산(lactic acid)을 포함하는 단량체 혼합물을 중합시켜, 얻어진 폴리유산을 사용할 수 있다. 구체적으로, 폴리유산으로서, L-유산, D-유산, L-락타이드, D-락타이드, L,D-락타이드 및 D,L-락타이드로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상을 중합 단위로 포함하는 중합체를 사용할 수 있다. 상기에서 유산 또는 락타이드는, 재생 가능한 식물 자원인 옥수수, 감자 또는 고구마 등에서 추출한 전분 등을 발효시켜 제조할 수 있다.

[0015] 본 발명에서의 PLA수지는 전술한 유산 또는 락타이드와 함께, 필요에 따라서, 에틸렌글리콜 또는 프로필렌글리콜 등의 글리콜화합물; 테레프탈산 또는 에탄디오산(ethanedioic acid) 등의 디카복실산; 글리콜산 또는 2-히드록시벤조산 등의 히드록시카르본산; 또는 카프로락톤 또는 프로피오락톤 등의 락톤류와 같은 단량체가 중합 단위로 추가로 포함될 수 있다. 이와 같은 폴리유산은, 통상 하기 화학식 1에 나타난 반복단위를 포함한다.

[0016] [화학식 1]



[0017]

[0018] 상기와 같은 폴리유산은, 사용 또는 소각 폐기 과정에서 온실가스 및 유독성 물질을 거의 배출하지 않고, 매립 폐기 시에도 자연 환경 하에서 용이하게 생분해될 수 있는 친환경적인 특성을 가진다.

[0019] 상기 바닥재용 수지 조성물은 또한 가소제를 포함하고, 가소제는, 조성물 또는 그로부터 제조된 성형체에 우수한 유연성, 내충격성 및 용융효율을 부여할 수 있다.

[0020] 본 발명에서 사용할 수 있는 가소제의 종류는, 전술한 작용을 수행할 수 있는 것이라면 특별히 제한되지 않으나 친환경 특성을 가지는 가소제를 사용하는 것이 바람직하다. 이때 상기 친환경 가소제로써, 비프탈레이트계 가소제를 사용할 수 있는바, 이는 PLA 수지를 연화하여 열가소성을 증대시킴으로써 고온에서 성형가공을 용이하게 한다.

[0021] 상기 비프탈레이트계 가소제는, 예를 들면, 트리에틸시트레이트(TEC, triethyl citrate), 아세틸트리에틸시트레이트(ATEC, acetyltriethylcitrate), 트리프로필 시트레이트(TPC, tripropylcitrate), 아세틸트리프로필시트레이트(ATPC, acetyl tripropylcitrate), 트리부틸시트레이트(TBC, tributylcitrate), 아세틸 트리부틸시트레이트(ATBC, acetyltributylcitrate), 트리헥실시트레이트(THC, trihexyl citrate), 아세틸트리헥실시트레이트(ATHC, acetyltrihexylcitrate) 또는 시트레이트와 변성 식물성 오일의 블렌드물 등을 사용할 수 있으며, 바람직하게는, 아세틸 트리부틸시트레이트, 보다 바람직하게는 아세틸트리부틸시트레이트와 변성 식물성 오일의 혼합물을 사용할 수 있다.

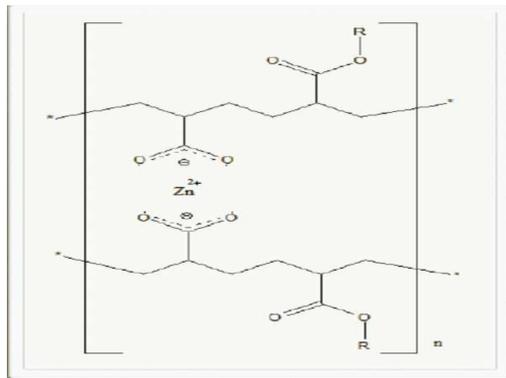
[0022] 보다 구체적으로, 상기 가소제는 상기 PLA수지 100중량부에 대해서, 20-80중량부 인 것을 특징으로 한다. PLA 수지 100 중량부 대비 20 중량부 미만으로 비프탈레이트계 가소제를 사용할 경우, PLA 수지의 경도가 높아져 가공성이 저하될 수 있고, 80중량부를 초과하여 비프탈레이트계 가소제를 사용할 경우 타 성분과의 상용성 저하

에 따른 물성 저하 발생 및 잉여 가소제가 브리딩 아웃(Bleeding out)될 가능성 높다.

[0023] 본 발명의 수지조성물이 포함하는 아크릴레이트 올리고머는 물리 가교방식에 의해 형성될 수 있다. 상기 물리 가교방식은 아크릴레이트 모노머에 금속염을 첨가하여 형성되는 것을 특징으로 하는바, 보다 상세하게는 상기 아크릴레이트 모노머에 금속염을 반응 시킨 후 물을 제거하여 제조하는 방식을 일컫는다. 상기 금속염은 1가의 양이온 또는 2가의 양이온을 포함할 수 있다.

[0024] 상기 제조된 아크릴레이트 올리고머는 아크릴레이트 올리고머 내 이온그룹을 포함하는 것을 특징으로 한다. 이 때 상기 이온그룹은 아연 이온, 리튬 이온, 나트륨 이온, 알루미늄 이온, 칼륨 이온으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상을 포함 할 수 있다. 이때 일 실시예로 아연이온을 포함하는 아크릴레이트 올리고머를 제조할 수 있는바, 이는 하기 [화학식 2]와 같다.

[0025] [화학식 2]



[0026]

[0027] 보다 구체적으로 상기의 양이온 그룹을 포함하는 아크릴레이트 올리고머를 제조하기 위하여, 아크릴레이트 모노머를 1종 이상 첨가하여 중합하고, 금속염을 첨가하여 반응한다. 상기 금속염은 1가 양이온 또는 2가 양이온을 포함할 수 있고, 이 때, 1가 양이온은 리튬, 나트륨 등을, 2가 양이온은 산화아연, 알루미늄 또는 칼륨 등의 금속을 포함할 수 있으나, 상기의 종류에 제한되는 것은 아니다.

[0028] 상기 물리 가교방식에 사용될 수 있는 상기 아크릴레이트 모노머는 특별히 제한되지 아니하고, 아크릴레이트의 모든 종류를 사용가능하나 메틸아크릴레이트(Methylacrylate, MA), 메틸메타아크릴레이트(Methylmetarylate, MMA), 에틸메타아크릴레이트(Ethylmetacrylate, EMA), 부틸메타아크릴 레이트(Buthylmetacrylate, BMA), 이소보닐메타아크릴레이트(iso-Bornonylmeta crylate), 2-하이드록시메타아크릴레이트(2-Hydroxymetacrylate) 로부터 선택된 하나 이상을 포함하는 것이 바람직하다.

[0029] 본 발명의 아크릴레이트 올리고머는 물리 가교 방식에 의해 제조될 수 있는바, 이때, 제조된 아크릴레이트 올리고머는 중량평균분자량이 5,000~35,000일 수 있다. 상기 중량평균분자량이 5,000미만인 경우 사용한 가소제의 브리딩 아웃(Bleeding out) 현상을 조절하지 못할 우려가 있고, 35,000을 초과하는 경우 분산성에 문제가 있어 최종 제품 기계적 물성과 투명성이 떨어지는 문제점이 있다.

[0030] 보다 구체적으로, 물리 가교방식의 반응온도는 150~190℃, 보다 바람직하게는 160~170℃으로 하여 본 발명의 아크릴레이트 올리고머를 제조할 수 있다. 이때 물리 가교방식의 반응 시간은 생성하고자 하는 아크릴레이트 올리고머의 분자량에 따라 조절할 수 있는 바, 상대적으로 분자량이 작은 상기 아크릴레이트 올리고머를 제조하는 경우에는 분자량이 낮아 끈적한 액체(liquid) 상태의 올리고머를 형성할 수 있고, 이와 반대로 상대적으로 분자

량이 큰 상기 아크릴레이트 올리고머를 제조하는 경우에는 플레이크(flake) 상태의 올리고머를 형성할 수 있다. 이 때 제조될 수 있는 가장 바람직한 아크릴레이트 올리고머의 중량평균 분자량은 5,000~10,000일 수 있다.

- [0031] 나아가 상기 분자량이 약 5,000~15,000인 아크릴레이트 올리고머를 제조하는 경우 반응시간을 30~60분으로 할 수 있고, 분자량이 20,000~35,000인 아크릴레이트 올리고머를 제조하는 경우 반응시간을 80~110분으로 할 수 있다. 이 때, 반응 후 생성물을 진공추출하고, 물을 제거하여 아크릴레이트 올리고머를 얻을 수 있는바, 상기 진공추출 시간은 90~130분으로 할 수 있다.
- [0032] 상기 물리 가교방식에 의해 제조된 아크릴레이트 올리고머 내 이온그룹의 함량은 전체 아크릴레이트 올리고머 100중량부에 대해서 0.6~1.0중량부, 바람직하게는 0.7~0.9중량부가 될 수 있다. 이온그룹의 함량이 0.6중량부 미만인 경우 이온 결합력이 약해 가소제를 효과적으로 잡을 수 없고, 상기 이온그룹의 함량이 1.0중량부를 초과하는 경우 잉여 이온그룹의 부반응으로 인해 물성이 저하될 문제점이 있다.
- [0033] 상기 아크릴레이트 올리고머는 상기 PLA 수지 100중량부에 대하여, 10~80중량부일 수 있다. 상기 아크릴레이트 올리고머를 상기 PLA 수지 100중량부에 대해서 10중량부 미만인 경우 완제품 작업성 저하의 우려가 있고, 80중량부를 초과하는 경우 단가 상승 및 원료 혼련성 저하의 문제점이 있다.
- [0034] 추가적으로 본 발명의 바닥재용 수지조성물은 상기 PLA수지 100중량부에 대해서, 활제 1~5중량부, 핵제 1~5중량부 및 가교제 1~5중량부를 포함할 수 있다.
- [0035] 상기 바닥재용 수지 조성물에는 용융 압출 등에서 침적물이나 가교물이 축적되는 것을 방지하기 위하여 활제를 더 포함할 수 있다.
- [0036] 이러한 활제는 다양한 종류가 있으나, 전술한 작용을 수행하는 한, 특별히 제한되지 않으며, 예를 들면 스테아르산(stearic acid), 스테아르산 금속염(ex. 칼슘염, 마그네슘염, 또는 아연염); 에스테르 또는 아미드형태의 합성 왁스; 문탄 왁스, 라핀 왁스 또는 광유와 같은 탄화수소; 또는 실리콘 화합물 등을 사용할 수 있다. 보다 구체적으로 아연스테아레이트(ZincStearate), 마그네슘스테아레이트 (MagnesiumStearate), 칼슘스테아레이트(CalciumStearate), PE왁스, PP왁스, 칼슘몬타네이트(Calcium Montanate), 마그네슘몬타네이트(Magnesium Montanate), 나트륨몬타네이트(Sodium Montanate), motanic acid을 포함할 수 있다.
- [0037] 상기 활제를 폴리유산 100 중량부에 대하여, 1~5중량부의 양으로 포함할 수 있다. 활제의 함량이 1중량부 미만이면, 활제의 첨가로 인한 성형성 개선 효과가 미미할 우려가 있고, 5중량부를 초과하면, 잉크와의 접착력 저하로 바닥재의 인쇄 적성이 악화되거나, 층간 접착력의 저하로 다른 층과의 합판이 어려워질 우려가 있다.
- [0038] 또한 가교제를 추가적으로 포함할 수 있는바, 상기 가교제는 광가교제, 열가교제 또는 이들의 조합을 사용할 수 있다. 예를들어, 핵산디올디아크릴레이트, 에틸렌글리콜디아크릴레이트, 디에틸렌글리콜디아크릴레이트 및 트리에틸렌글리콜 디아크릴레이트를 포함하는 디아크릴레이트계 가교제, 트리아크릴레이트계 가교제, 아지리딘계 가교제, 에폭시계 가교제 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정하는 것은 아니다.
- [0039] 아울러 본 발명의 가교제로는 메틸메타아크릴레이트(Methyl Metacrylate, MMA), 글리시딜메타아크릴레이트(Glycidyl Metacrylate, GMA) 공중합체를 포함할 수 있는 바, 상기의 가교제를 사용하는 것이 PLA와 아크릴레이트 올리고머의 상용성을 높이는 점에서 바람직하다. 이때 상기 PLA수지 100중량부에 대해서 상기 가교제를 1~5중량부 포함할 수 있는바, 1중량부 미만인 경우 기계적 물성이 저하될 우려가 있고, 5중량부를 초과하는 경우 과도한 가교로 인해 가공성 및 물성이 불리해 질 수 있다는 문제점이 있다.
- [0040] 나아가 본 발명의 바닥재용 수지 조성물에는 핵제를 포함함으로써, 상기 수지 조성물의 인장탄성률을 보다 향상

시킬 수 있다.

- [0041] 상기 핵체는, 예를 들면, 탈크(Talc), 비스(p-메틸벤질리덴)소르비톨, 인산2,2'-메틸렌비스(4,6-디-t-부틸페닐)나트륨, 로진의 금속염, 로진 유도체의 금속염, 벤조산의 금속염 등을 사용할 수 있다. 로진의 금속염, 로진 유도체의 금속염 및 벤조산의 금속염으로는, 나트륨염, 구리염, 아연염 등을 들 수 있다. 또한, 메탈소르빈산염(Metal sorbic acid salt), 메탈시스테인염(Metal cysteine salt), 2,4-테르-부틸페놀메탈염(2,4 di-tert-butyl phenol Metal salt)을 포함할 수 있고, 이때 상기 금속(Metal)은 나트륨, 알루미늄, 칼륨, 칼슘, 리튬을 포함할 수 있다.
- [0042] 이때 상기 PLA수지 100중량부에 대해서 상기 핵체를 1~5중량부 포함할 수 있는바, 1중량부 미만인 경우 효과적인 기핵효과가 나타나지 않을 우려가 있고, 5중량부를 초과하는 경우 기핵체의 뭉침 현상이 발생할 문제점이 있다.
- [0043] 본 발명은 또한, 상기 본 발명의 바닥재용 수지 조성물의 시트상 성형체를 포함하는 바닥재에 관한 것이다. 본 발명의 바닥재는, 전술한 바닥재용 수지 조성물의 시트상 성형체, 바람직하게는 카렌더링 성형체를 하나 이상 포함하여 구성될 수 있다. 본 발명에서 용어 「시트상 성형체」는 본 발명의 수지 조성물을 카렌더링, 압출 또는 프레스 등의 다양한 공법, 바람직하게는 카렌더링 공법에 적용하여 제조된 필름상 또는 시트상 성형체를 의미한다. 본 발명에서 상기 시트상 성형체의 범위에는 시트 또는 필름 형상의 발포체 및 비발포체가 포함되며, 경우에 따라서는 일부 또는 전부에 적절한 엠보 처리가 수행되어 있는 성형체도 포함될 수 있다. 한편, 본 발명에서 용어 「카렌더링 성형체」는 본 발명의 수지 조성물을 카렌더링 공법으로 가공하여 제조된 시트상 성형체를 의미한다.
- [0044] 이와 같은 본 발명의 시트상 성형체는, 예를 들면, 기존 폴리염화비닐(PVC)계 바닥재를 구성하는 각각의 층(ex. 투명층, 인쇄층, 간지층, 마블층, 베이스(base)층, 탄성발포층 또는 이지층 등) 중 하나 이상의 층으로서 바닥재에 적용되거나, 경우에 따라서는, 바닥재를 구성하는 모든 층으로서 포함될 수 있다.
- [0045] 본 발명은 또한, 전술한 본 발명에 따른 바닥재용 수지 조성물을 카렌더링 공법으로 가공하여 시트상 성형체를 제조하는 단계를 포함하는 바닥재의 제조 방법에 관한 것이다.
- [0046] 본 발명의 바닥재용 수지 조성물은, 사출 성형, 압출 성형, 프레스 성형 또는 카렌더링 성형 등과 같이, 이 분야에서 공지된 다양한 방법에 적용될 수 있으나, 전술한 바와 같이 특히 카렌더링 성형에 바람직하게 적용될 수 있다. 카렌더링 성형의 경우, 여타의 제조법에 비하여, 가소제 및 첨가제 등의 성분의 함량의 자유로운 제어가 가능하고, 이에 따라 우수한 유연성, 내충격성, 기계적 강도, 가공성, 안착성 및 용융 효율을 가지는 바닥재 또는 바닥 마감재를 제공할 수 있고, 추가로 원재료비의 절감도 가능하다.
- [0047] 본 발명에서, 카렌더링 공법을 적용하여 시트상 성형체를 제조하는 방법은 특별히 제한되지 않으며, 예를 들면, 상기 각 원료를 혼합하여 수지 조성물을 제조하는 단계; 혼합된 원료를 적정 조건에서 가열 및 가압하여 균일하게 겔화하는 혼련 단계; 및 최종 시트 형상으로 카렌더링 성형하는 단계를 거쳐 제조될 수 있다. 상기 원료의 혼합 및 혼련 공정은, 예를 들면, 액상 또는 분말상의 원료를 슈퍼 믹서, 압출기, 혼련기(kneader), 2분 또는 3분 롤 등을 사용하여 수행할 수 있다. 또한, 상기 단계에서는 보다 효율적인 혼합을 위하여, 배합된 원료를 반바리 믹서(banbury mixer) 등을 사용하여 소정 온도(ex. 120℃ 내지 200℃)에서 혼련하고, 혼련된 원료를 역시 소정 온도(ex. 120℃ 내지 200℃)에서 2분 롤 등을 사용하여, 1차 및 2차 믹싱하는 방식과 같이, 상기 혼합 및 혼련 공정을 다단계로 반복 수행할 수도 있다. 이 때, 상기 수지 조성물을 구성하는 원료의 종류 및 그 배합 비율 등은 특별히 제한되지 않으며, 상기 시트상 성형체가 적용될 용도(ex. 간지층, 투명층, 발포층 등)를 고려하여, 전술한 범위 내에서 적절히 선택될 수 있다.
- [0048] 한편, 상기와 같이 혼합된 원료를 카렌더링 공법에 적용하여 시트상 성형체를 제조하는 방법 역시 특별히 제한되지 않으며, 예를 들어, 역 L형 4분롤 카렌더 등의 통상의 장치를 사용하여 제조할 수 있다.

[0049] 또한, 상기에서 카렌더링 가공 조건은, 수지 조성물의 조성 등을 고려하여, 선택할 수 있으며, 예를 들면, 120℃ 내지 200℃, 바람직하게는 130℃ 내지 190℃의 가공 온도의 범위 내에서 제어될 수 있다. 시트의 가공시에, 가공 온도가 지나치게 낮으면, 수지의 연화 정도가 부족하여 성형성이 떨어질 우려가 있고, 지나치게 높아지면, 접도가 과도하게 낮아져서, 역시 성형성이 떨어질 우려가 있으므로, 사용되는 원료의 조성 등을 고려하여, 가공 온도를 적절히 제어하는 것이 바람직하다.

[0050] 본 발명에서는 전술한 바와 같은 카렌더링 가공 방식으로 폴리유산계 시트를 제조하고, 필요할 경우, 1개 이상의 폴리유산계 시트 또는 폴리유산계 시트와 치수안정층(섬유층 또는 섬유강화수지층)을 적층하는 공정을 추가로 수행하여 바닥재를 제조할 수 있다. 본 발명에서는 또한, 상기한 공정에 추가로, 필요에 따라서, 디지털 실사 인쇄, 그라비아 인쇄, 스크린 인쇄, 오프셋 인쇄, 로터리 인쇄 또는 플렉소 인쇄 등과 같은 공지의 인쇄 방식을 통해 장식층을 제조하는 공정, 제조된 시트상 성형체를 적절한 조건에서 발포하는 공정; 시트상 성형체에 엠보 무늬를 형성하는 공정; 또는 UV 경화형 도료 등을 사용하여 표면처리층을 형성하는 공정 등을 추가로 수행할 수도 있다.

[0051] 이하, 본 발명의 바람직한 실시예를 통해 본 발명의 구성 및 작용을 더욱 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 본 발명의 바람직한 예시로 제시된 것이며 어떠한 의미로도 이에 의해 본 발명이 제한 되는 것으로 해석할 수 없다. 여기에 기재되지 않은 내용은 이 기술분야에서 숙련된 자이면 충분히 기술적으로 유추할 수 있는 것이므로 그 설명은 생략하기로 한다.

[0052] **실시예**

[0053] 본 발명의 실시예로 하기 표1에 기재된 바와 같이 구성된 바닥재용 수지 조성물을 압출기에 넣고 반응시킨 후 카렌더링으로 얇은형태의 PLA필름을 제조하였다.

표 1

	구성	함량(%)
PLA수지	PLA수지(Nature Works사 2003D)	40
	PLA수지(Nature Works사 2060D)	20
가소제	ATBC(주애경유화)	20
아크릴레이트 올리고머	아연 아크릴레이트 올리고머 (상기 [화학식 2])	15
가교제	MMA&GMA 공중합체	5
활제	Motanic acid	1
핵제	칼슘 시스테인 염	0.1

[0055] 본 실시예에서 사용된 아크릴레이트 올리고머는 메틸아크릴레이트 (Methylacrylate, MA), 메틸메타아크릴레이트 (Methylmetarylate, MMA), 에틸메타 아크릴레이트(Ethylmetacrylate, EMA)에 산화아연(ZnO)를 투입하여, 30분 동안 반응 후, 생성물을 진공추출하고, 물을 제거하여 분자량이 7,000인 아크릴레이트 올리고머를 얻을 수 있는 바, 상기 진공추출 시간은 100분으로 하였다. 이 때, 상기 아크릴레이트 올리고머 내 아연이온그룹을 포함하고, 그 함량은 전체 아크릴레이트 올리고머 100중량부에 대해서, 0.8중량부이다.

[0056] **비교예 및 참고예**

[0057] 아크릴레이트 올리고머를 포함하지 않는 것을 제외하고는 상기 표 1에 기재된 바와 같이 구성된 바닥재용 수지

조성물을 압출기에 넣고 반응시킨 후 카렌다링으로 얇은형태의 PLA필름을 제조하였는바, 이를 본 발명의 비교예로 한다.

[0058] 추가적으로 참고예로는 PVC 장판에 적용되고 있는 PVC필름을 사용하는바, PVC(㈜LG화학 상품명 LS100)를 이용하여, 카렌다 공법으로 LG하우시스에서 자체 제작하며, PVC 100중량부에 대하여 디옥틸프탈레이트(DOP) 34~38중량부를 포함하여 제조한다.

[0059] <실험예> - 바닥재의 치수안정성 관련

[0060] 치수안정성은 온도, 습도의 변화에 대하여 재료의 형성이 안정하고 변화하지 않는 상질을 일컫는 것으로, 상기 실시예 및 비교예의 필름 자체를 80℃ 건조오븐에 8시간 방치 후 줄어들거나 늘어나는 정도를 KS M 3802측정법으로 측정하여 치수안정성여부를 검토하였다. 이 때 추가적으로 상기 실시예 및 비교예의 필름을 치수보강층(PVC Sol이 함침된 G/fiber)에 부착하고 80℃ 건조오븐에 8시간 방치 후 줄어들거나 늘어나는 정도를 KS M 3802측정법으로 다시 한번 측정하였다.

[0061] 또한, 컬링성은 상기 실시예 및 비교예의 필름을 장판 표면에 부착한 후 80℃ 건조오븐에 8시간 방치 후, 휘어짐의 정도를 측정하여 분석하였고, 내열성을 판단하기 위하여 뜨거운 열판 표면에 필름을 접촉한 후 필름의 형태가 유지하며 견디는지 여부를 측정하였다. 나아가 인장강도 및 인열강도는 KS M 3507 측정법을 이용하여 필름이 늘어나거나 찢어질 때 소요되는 하중을 측정하였다.

[0062] 상기 치수안정성, 컬링성, 내열성, 인장강도 및 인열강도 측정의 결과를 하기 표2에 나타내었다.

표 2

항목	구조	실시예	비교예	참고예
치수안정성(%)	필름	-1.5	-2.8	-0.6
	필름+치수보강층	-0.04	-2.6	-0.04
컬링성(mm)	필름+치수보강층	3.8	2.5	2.4
내열성(° C)	필름	155	110	165
인장강도(kg/cm ²)	필름	237	229	254
인열강도(kg/cm)	필름	92	26	120

[0064] 아크릴레이트올리고머를 포함하지 않는 수지조성물로 제조된 종래 PLA필름은 치수안정성이 부족하고 내열성이 낮기 때문에 여러 가지 품질문제를 일으킬 수 있어 바닥재로 응용하기 어려웠으나, 본 발명에서는 아연 아크릴레이트 올리고머(ZincAcrylate oligomer)를 이용하여 PLA수지를 개질한 바닥재용 수지 조성물을 바닥재용 필름으로 만든 후 그 효과를 확인해보았다.

[0065] 그 결과, 바닥재로써 가장 중요한 품질항목인 치수안정성에 대한 비교시험에서 실시예의 PLA필름은 비교예의 종래 PLA필름에 비해 치수안정성이 우수하고, 추가적으로 치수보강층을 적용하였을 때에도 실시예의 PLA필름의 치수안정성은 눈에 띄게 개선된 것으로 측정되었으나, 비교예는 별 다른 차이가 없음을 알 수 있었다. 추가적으로, 실시예의 PLA 필름에 치수 보강층을 적용하였을 때에는 PVC필름의 참고예와 동등해짐을 알 수 있었다.

[0066] 내열성 측정 결과, 110℃까지 밖에 견디지 못하는 비교예의 PLA 필름에 비해, 실시예의 PLA 필름은 155℃에서 필름형태를 유지하면 견디어 냄을 확인하였다. 참고예의 PVC필름은 165℃에서 필름형태를 유지하며 견디어 냈는바, 실시예의 PLA 필름도 이와 유사한 수준을 유지하는 것으로 보아 내열성이 우수함을 알 수 있었다. 바닥재 표면 보호필름으로 적용하기 위해서는 통상 110 ~180℃의 내열성이 요구되는데 실시예의 PLA필름 155℃ 내열성은 참고예의 PVC필름 내열성과 마찬가지로 전혀 문제가 없는 수준이다.

[0067] 인장강도, 인열강도 및 컬링성에 있어서는 비교예의 종래의 PLA수지보다 실시예의 PLA수지가 약간씩 더 개선된 결과를 보였다. 또한, 상기 실시예의 인장강도, 인열강도 및 컬링성의 수치는 참고예의 PVC필름과 대등한 수준으로, 아크릴레이트 올리고머를 포함하는 실시예의 수지 조성물을 바닥재로 가공/제품화 하는데에는 전혀 무리가 없는 수준이라 할 것이다.

[0068] 따라서 아크릴레이트 올리고머를 포함하는 않는 비교예의 PLA필름과 상이하게, PLA수지, 아크릴레이트 올리고머 및 가소제를 포함하는 바닥재용 수지 조성물을 이용하여 실시예와 같은 PLA바닥재를 형성할 수 있는바, 이는 친환경바닥재 및 인테리어 자재로써 실생활에 충분히 적용할 수 있음을 알 수 있었다.