



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년08월12일
(11) 등록번호 10-2431671
(24) 등록일자 2022년08월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 63/16 (2006.01) C08G 63/183 (2006.01)
C08L 1/02 (2006.01) C08L 67/02 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08G 63/16 (2013.01)
C08G 63/183 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2021-0067190
(22) 출원일자 2021년05월25일
심사청구일자 2021년05월25일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020010055721 A*
(뒷면에 계속)

(73) 특허권자
에코밴스 주식회사
경기도 수원시 장안구 정자로 102 (정자동)
(72) 발명자
김경연
경기도 수원시 장안구 정자로 102(정자동)
김훈
경기도 수원시 장안구 정자로 102(정자동)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
제일특허법인(유)

전체 청구항 수 : 총 9 항

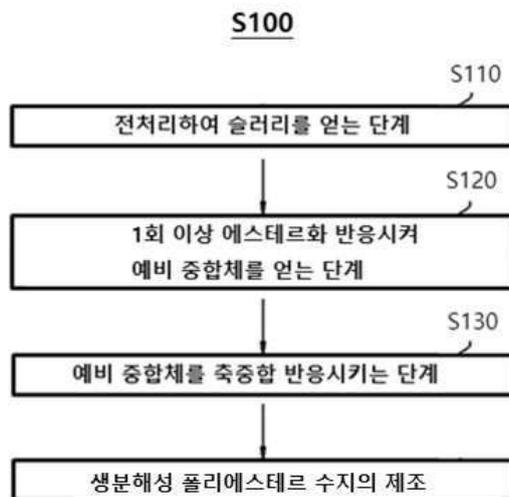
심사관 : 윤종화

(54) 발명의 명칭 생분해성 폴리에스테르 수지, 이의 제조 방법, 및 이를 포함하는 생분해성 폴리에스테르 필름

(57) 요약

구현예는 디올 잔기 및 방향족 디카르복실산의 잔기를 포함하는 제 1 반복단위 및 디올 잔기 및 지방족 디카르복실산의 잔기를 포함하는 제 2 반복단위가 특정 범위의 반복단위 개수의 비를 갖고, 수지의 연질 지수가 특정 범위를 만족하는 생분해성 폴리에스테르 수지 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 상기 생분해성 폴리에스테르 수지는 종래에 사용된 생분해성 수지에 비하여 생산성, 가공성 및 성형성을 동시에 향상시킬 수 있고, 나아가, 우수한 인장강도, 인열강도 및 낮은 마찰계수 등 물성이 우수하면서 생분해성 및 수분해성도 우수한 생분해성 폴리에스테르 필름을 제공할 수 있으므로, 보다 다양한 분야에 활용될 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C08L 1/02 (2013.01)
C08L 67/02 (2013.01)
C08G 2230/00 (2013.01)
C08L 2201/06 (2013.01)

(72) 발명자

김성동

경기도 수원시 장안구 정자로 102(정자동)

류지연

경기도 수원시 장안구 정자로 102(정자동)

김형모

경기도 수원시 장안구 정자로 102(정자동)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020210057244 A*
CN112126046 A
KR1020140076356 A
KR1020180046117 A
JP2006274252 A
JP2019073809 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명세서

청구범위

청구항 1

제 1 디올 잔기 및 방향족 디카르복실산의 잔기를 포함하는 제 1 반복단위, 및

제 2 디올 잔기 및 지방족 디카르복실산의 잔기를 포함하는 제 2 반복단위를 포함하는 생분해성 폴리에스테르 수지로서,

상기 제 1 및 제 2 디올 잔기는 각각 1,4-부탄디올, 1,2-에탄디올, 1,3-프로판디올 또는 이의 유도체의 잔기를 포함하고,

상기 방향족 디카르복실산 잔기는 테레프탈산, 디메틸테레프탈레이트, 또는 이의 유도체의 잔기를 포함하고,

상기 지방족 디카르복실산 잔기는 아디프산, 숙신산, 세바신산, 또는 이의 유도체의 잔기를 포함하며,

상기 제 1 반복단위의 개수(X) 및 상기 제 2 반복단위의 개수(Y)의 비(X/Y)가 0.6 내지 1.8이며,

상기 제 1 반복단위의 개수(X)가 100 내지 900이고,

상기 제 2 반복단위의 개수(Y)가 100 내지 1,100이며,

하기 식 1로 표시되는 연질 지수(SI)가 90 내지 130인, 생분해성 폴리에스테르 수지:

$$[\text{식 1}] \quad \text{연질 지수(SI)} = \frac{T_c(\text{°C})}{100} + \text{VST}(\text{°C})$$

상기 식 1에서,

Tc 및 VST는 상기 생분해성 폴리에스테르 수지로부터 제조된 생분해성 폴리에스테르 필름 시편으로 측정된 단위를 제외한 수치로서,

Tc는 시차주사열량계(DSC)를 이용하여, 10°C/min의 속도로 40°C에서 180°C까지 승온한 후, 10°C/min의 속도로 -50°C까지 냉각시키는 과정에서 측정된 결정화 온도(°C)이고,

VST는 ASTM D1525에 의거하여, 두께 5mm 및 폭 10mm의 시편을 50°C/시간 및 10N의 하중에서 측정 시, 바늘의 끝 부분이 상기 시편 1mm를 통과할 때의 온도(°C)이다.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 생분해성 폴리에스테르 수지는 하기 식 2로 표시되는 성형 지수(FI)가 25 내지 53인, 생분해성 폴리에스테르 수지:

$$[\text{식 2}] \quad \text{성형 지수(FI)} = \frac{\text{TS}}{\text{FC}}$$

상기 식 2에서,

TS 및 FC는 상기 생분해성 폴리에스테르 수지로부터 제조된 생분해성 폴리에스테르 시트 시편으로 측정된 단위를 제외한 수치로서,

TS는 KSM 6518-B에 의거하여 시편을 만든 후, 상기 시편을 만능시험기(UTM)를 이용하여 측정된 인열강도(N/cm)이고,

FC는 ASTM D1894에 의거하여, 스테인리스강(SUS)과 시편의 일면을 접촉시켜 측정된 정마찰계수이다.

청구항 3

제 2 항에 있어서,
 상기 Tc는 38℃ 이상이고,
 상기 VST는 90℃ 이상이며,
 상기 FC는 10 미만이고,
 상기 TS는 300N/cm 이상인, 생분해성 폴리에스테르 수지.

청구항 4

제 1 항에 있어서,
 상기 생분해성 폴리에스테르 수지는 하기 식 3으로 표시되는 손실 탄젠트(tan δ)가 1 초과인, 생분해성 폴리에스테르 수지:

[식 3]

$$\text{손실 탄젠트}(\tan \delta) = \frac{G''}{G'}$$

상기 식 3에서,

G'는 동적 점탄성 측정에서 240℃ 및 진동수 5rad/s에서의 상기 생분해성 폴리에스테르 수지로부터 제조된 생분해성 폴리에스테르 시트의 저장 탄성률(storage modulus)이고,

G''는 동적 점탄성 측정에서 240℃ 및 진동수 5rad/s에서의 상기 생분해성 폴리에스테르 수지로부터 제조된 생분해성 폴리에스테르 시트의 손실 탄성률(loss modulus)이다.

청구항 5

제 1 항에 있어서,
 상기 생분해성 폴리에스테르 수지를 포함하는 생분해성 폴리에스테르 필름은 KS M3100-1에 따라 이산화탄소의 발생량을 측정한 생분해도가 90% 이상이고,
 하기 식 4로 표시되는 수분해도 감소율이 85% 이상인, 생분해성 폴리에스테르 수지:

[식 4]

$$\text{수분해도 감소율}(\%) = \frac{Mn_A - Mn_B}{Mn_A} \times 100$$

상기 식 4에서,

Mn_A 및 Mn_B는 상기 생분해성 폴리에스테르 수지로부터 제조된 생분해성 폴리에스테르 시트를 물에 침지하여 열풍 오븐 80℃에서 수분해 가속화 실시한 후 겔 투과 크로마토그래피(GPC)를 사용하여 측정한 상기 생분해성 폴리에스테르 시트의 수평균 분자량으로서,

Mn_A는 상기 생분해성 폴리에스테르 시트의 초기 수평균 분자량이고,

Mn_B는 수분해 가속화 실시 3개월 후 상기 생분해성 폴리에스테르 시트의 수평균 분자량이다.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 방향족 디카르복실산은 테레프탈산을 포함하고,

상기 테레프탈산은 입자 크기 분포(PSD)에서 입도분석기 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 이하인, 생분해성 폴리에스테르 수지.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 생분해성 폴리에스테르 수지는,

셀룰로오스 나노크리스탈, 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 및 사이클로헥실 셀룰로오스로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 나노 셀룰로오스를 더 포함하는, 생분해성 폴리에스테르 수지.

청구항 8

다음 성분 및 방향족 디카르복실산을 혼합하고 전처리하여 슬러리를 얻는 제 1 단계;

상기 슬러리 및 지방족 디카르복실산을 포함하는 혼합물; 또는 상기 슬러리를 에스테르화 반응시킨 반응 생성물 및 지방족 디카르복실산을 포함하는 혼합물을 이용하여 적어도 1회 이상 에스테르화 반응시켜 예비 중합체를 얻는 제 2 단계; 및

상기 예비 중합체를 축중합 반응시키는 제 3 단계;를 포함하고,

제1 디올 잔기 및 방향족 디카르복실산의 잔기를 포함하는 제 1 반복단위, 및 제 2 디올 잔기 및 지방족 디카르복실산의 잔기를 포함하는 제 2 반복단위를 포함하는 생분해성 폴리에스테르 수지로서, 상기 제 1 및 제 2 디올 잔기는 각각 1,4-부탄디올, 1,2-에탄디올, 1,3-프로판디올, 또는 이의 유도체의 잔기를 포함하고, 상기 방향족 디카르복실산 잔기는 테레프탈산, 디메틸테레프탈레이트, 또는 이의 유도체의 잔기를 포함하고, 상기 지방족 디카르복실산 잔기는 아디프산, 숙신산, 세바신산, 또는 이의 유도체의 잔기를 포함하며, 상기 제 1 반복단위의 개수(X) 및 상기 제 2 반복단위의 개수(Y)의 비(X/Y)가 0.6 내지 1.8이며,

상기 제 1 반복단위의 개수(X)가 100 내지 900이고,

상기 제 2 반복단위의 개수(Y)가 100 내지 1,100이며,

하기 식 1로 표시되는 연질 지수(SI)가 90 내지 130인, 생분해성 폴리에스테르 수지의 제조방법:

$$[\text{식 1}] \quad \text{연질 지수(SI)} = \frac{T_c(\text{°C})}{100} + \text{VST}(\text{°C})$$

상기 식 1에서,

Tc 및 VST는 상기 생분해성 폴리에스테르 수지로부터 제조된 생분해성 폴리에스테르 필름 시편으로 측정된 단위를 제외한 수치로서,

Tc는 시차주사열량계(DSC)를 이용하여, 10 $^{\circ}$ C/min의 속도로 40 $^{\circ}$ C에서 180 $^{\circ}$ C까지 승온한 후, 10 $^{\circ}$ C/min의 속도로 -50 $^{\circ}$ C까지 냉각시키는 과정에서 측정된 결정화 온도($^{\circ}$ C)이고,

VST는 ASTM D1525에 의거하여, 두께 5mm 및 폭 10mm의 시편을 50 $^{\circ}$ C/시간 및 10N의 하중에서 측정 시, 바늘의 끝 부분이 상기 시편 1mm를 통과할 때의 온도($^{\circ}$ C)이다.

청구항 9

생분해성 폴리에스테르 수지를 포함하고,

상기 생분해성 폴리에스테르 수지는,

제 1 디올 잔기 및 방향족 디카르복실산의 잔기를 포함하는 제 1 반복단위, 및

제 2 디올 잔기 및 지방족 디카르복실산의 잔기를 포함하는 제 2 반복단위를 포함하는 생분해성 폴리에스테르 수지로서,

상기 제 1 및 제 2 디올 잔기는 각각 1,4-부탄디올, 1,2-에탄디올, 1,3-프로판디올, 또는 이의 유도체의 잔기를 포함하고,

상기 방향족 디카르복실산 잔기는 테레프탈산, 디메틸테레프탈레이트, 또는 이의 유도체의 잔기를 포함하고,

상기 지방족 디카르복실산 잔기는 아디프산, 숙신산, 세바신산, 또는 이의 유도체의 잔기를 포함하며,

상기 제 1 반복단위의 개수(X) 및 상기 제 2 반복단위의 개수(Y)의 비(X/Y)가 0.6 내지 1.8이며,

상기 제 1 반복단위의 개수(X)가 100 내지 900이고,

상기 제 2 반복단위의 개수(Y)가 100 내지 1,100이며,

하기 식 1로 표시되는 연질 지수(SI)가 90 내지 130인, 생분해성 폴리에스테르 필름:

$$[\text{식 1}] \quad \text{연질 지수(SI)} = \frac{T_c(\text{°C})}{100} + \text{VST}(\text{°C})$$

상기 식 1에서,

Tc 및 VST는 상기 생분해성 폴리에스테르 수지로부터 제조된 생분해성 폴리에스테르 필름 시편으로 측정된 단위를 제외한 수치로서,

Tc는 시차주사열량계(DSC)를 이용하여, 10°C/min의 속도로 40°C에서 180°C까지 승온한 후, 10°C/min의 속도로 -50°C까지 냉각시키는 과정에서 측정된 결정화 온도(°C)이고,

VST는 ASTM D1525에 의거하여, 두께 5mm 및 폭 10mm의 시편을 50°C/시간 및 10N의 하중에서 측정 시, 바늘의 끝부분이 상기 시편 1mm를 통과할 때의 온도(°C)이다.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 구현에는 생분해성 폴리에스테르 수지, 이의 제조 방법, 및 이를 포함하는 생분해성 폴리에스테르 필름에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 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.

[0004] 이러한 고분자의 한계를 극복하기 위하여 훨씬 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 있으나, 이러한 생분해성 고분자를 블로운(blown) 필름화 할 때 점착 특성(sticky)이 심하고 외력에 의해 쉽게 늘어나는 성질이 있어서 블로운 성형성이 열악하거나 권취(winding) 시 필름 표면끼리 융착되어 가공성 및 생산성이 저하되어 그 사용 용도가 제한적이다.

[0005] 이러한 점착 특성 등의 물성적인 한계를 극복하고자, 실리카나 탄산칼슘 등의 무기물을 첨가하는 방법이 사용되었으나, 과량의 무기물 사용이 필요하고, 이 경우 블로운 과정 중 공극(void)이 형성되어 인장강도 또는 인열강

도 등의 물성이 저하되고, 성형성이 저하되는 문제점이 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 한국 공개특허 제2012-0103158호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명은 상기 종래 기술의 문제를 해결하기 위해 고안된 것이다.

[0009] 본 발명의 해결하고자 하는 기술적 과제는 점착 특성, 인장강도, 인열강도 및 마찰계수 등의 우수한 물성, 성형성 및 가공성을 갖는 폴리에스테르 수지 및 이의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0010] 나아가, 상기 폴리에스테르 수지를 이용하여 상기 우수한 물성을 구현하는 동시에, 생분해성 및 수분해성도 우수한 생분해성 폴리에스테르 필름을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0012] 상기 목적을 달성하기 위해 일 구현예는, 디올 잔기 및 방향족 디카르복실산의 잔기를 포함하는 제 1 반복단위, 및 디올 잔기 및 지방족 디카르복실산의 잔기를 포함하는 제 2 반복단위를 포함하는 생분해성 폴리에스테르 수지로서, 상기 디올 잔기는 1,4-부탄디올, 1,2-에탄디올, 1,3-프로판디올, 또는 이의 유도체의 잔기를 포함하고, 상기 방향족 디카르복실산 잔기는 테레프탈산, 디메틸테레프탈레이트, 또는 이의 유도체의 잔기를 포함하고, 상기 지방족 디카르복실산 잔기는 아디프산, 숙신산, 세바신산, 또는 이의 유도체의 잔기를 포함하며, 상기 제 1 반복단위의 개수(X) 및 상기 제 2 반복단위의 개수(Y)의 비(X/Y)가 0.6 내지 1.8이며, 하기 식 1로 표시되는 연질 지수(SI)가 90 내지 130인, 생분해성 폴리에스테르 수지를 제공한다:

[0013] [식 1]
$$\text{연질 지수(SI)} = \frac{T_c(^\circ\text{C})}{100} + \text{VST}(^\circ\text{C})$$

[0014] 상기 식 1에서,

[0015] Tc 및 VST는 상기 생분해성 폴리에스테르 수지로부터 제조된 생분해성 폴리에스테르 필름 시편으로 측정된 단위를 제외한 수치로서,

[0016] Tc는 시차주사열량계(DSC)를 이용하여, 10°C/min의 속도로 40°C에서 180°C까지 승온한 후, 10°C/min의 속도로 -50°C까지 냉각시키는 과정에서 측정된 결정화 온도(°C)이고,

[0017] VST는 ASTM D1525에 의거하여, 두께 5mm 및 폭 10mm의 시편을 50°C/시간 및 10N의 하중에서 측정 시, 바늘의 끝부분이 상기 시편 1mm를 통과할 때의 온도(°C)이다.

[0018] 또 다른 구현예는, 디올 성분 및 방향족 디카르복실산을 혼합하고 전처리하여 슬러리를 얻는 제 1 단계; 상기 슬러리 및 지방족 디카르복실산을 포함하는 혼합물; 또는 상기 슬러리를 에스테르화 반응시킨 반응 생성물 및 지방족 디카르복실산을 포함하는 혼합물을 이용하여 적어도 1회 이상 에스테르화 반응시켜 예비 중합체를 얻는 제 2 단계; 및 상기 예비 중합체를 축중합 반응시키는 제 3 단계;를 포함하고, 디올 잔기 및 방향족 디카르복실산의 잔기를 포함하는 제 1 반복단위, 및 디올 잔기 및 지방족 디카르복실산의 잔기를 포함하는 제 2 반복단위를 포함하는 생분해성 폴리에스테르 수지로서, 상기 디올 잔기는 1,4-부탄디올, 1,2-에탄디올, 1,3-프로판디올, 또는 이의 유도체의 잔기를 포함하고, 상기 방향족 디카르복실산 잔기는 테레프탈산, 디메틸테레프탈레이트, 또는 이의 유도체의 잔기를 포함하고, 상기 지방족 디카르복실산 잔기는 아디프산, 숙신산, 세바신산, 또는 이의 유도체의 잔기를 포함하며, 상기 제 1 반복단위의 개수(X) 및 상기 제 2 반복단위의 개수(Y)의 비(X/Y)가 0.6 내지 1.8이며, 상기 식 1로 표시되는 연질 지수(SI)가 90 내지 130인, 생분해성 폴리에스테르 수지의 제조방법을 제공한다.

[0019] 또 다른 구현예는, 생분해성 폴리에스테르 수지를 포함하고, 상기 생분해성 폴리에스테르 수지는, 디올 잔기 및 방향족 디카르복실산의 잔기를 포함하는 제 1 반복단위, 및 디올 잔기 및 지방족 디카르복실산의 잔기를 포함하

는 제 2 반복단위를 포함하는 생분해성 폴리에스테르 수지로서, 상기 디올 잔기는 1,4-부탄디올, 1,2-에탄디올, 1,3-프로판디올, 또는 이의 유도체의 잔기를 포함하고, 상기 방향족 디카르복실산 잔기는 테레프탈산, 디메틸테레프탈레이트, 또는 이의 유도체의 잔기를 포함하고, 상기 지방족 디카르복실산 잔기는 아디프산, 숙신산, 세바신산, 또는 이의 유도체의 잔기를 포함하며, 상기 제 1 반복단위의 개수(X) 및 상기 제 2 반복단위의 개수(Y)의 비(X/Y)가 0.6 내지 1.8이며, 상기 식 1로 표시되는 연질 지수(SI)가 90 내지 130인, 생분해성 폴리에스테르 필름을 제공한다.

발명의 효과

[0021] 구현예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지는 디올 잔기 및 방향족 디카르복실산의 잔기를 포함하는 제 1 반복단위 및 디올 잔기 및 지방족 디카르복실산의 잔기를 포함하는 제 2 반복단위가 특정 범위의 반복단위 개수의 비를 갖고, 수지의 연질 지수가 특정 범위를 만족함으로써, 생산성, 가공성 및 성형성을 동시에 향상시킬 수 있다.

[0022] 나아가, 상기 생분해성 폴리에스테르 수지는 우수한 인장강도, 인열강도 및 낮은 마찰계수 등의 물성이 우수하면서, 생분해성 및 수분해성도 우수한 생분해성 폴리에스테르 시트 또는 필름을 제공할 수 있으므로, 상기 생분해성 폴리에스테르 수지는 보다 다양한 분야에 활용되어 우수한 특성을 발휘할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0024] 도 1은 구현예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지를 제조하는 방법을 개략적으로 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0025] 이하, 구현예를 통해 발명을 상세하게 설명한다. 구현예는 이하에서 개시된 내용에 한정되는 것이 아니라 발명의 요지가 변경되지 않는 한, 다양한 형태로 변형될 수 있다.

[0026] 본 명세서에 있어서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함" 한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한, 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[0027] 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.

[0028] 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.

[0030] 본 발명에 따른 일 구현예에서, 디올 잔기 및 방향족 디카르복실산의 잔기를 포함하는 제 1 반복단위, 및 디올 잔기 및 지방족 디카르복실산의 잔기를 포함하는 제 2 반복단위를 포함하는 생분해성 폴리에스테르 수지로서, 상기 디올 잔기는 1,4-부탄디올, 1,2-에탄디올, 1,3-프로판디올, 또는 이의 유도체의 잔기를 포함하고, 상기 방향족 디카르복실산 잔기는 테레프탈산, 디메틸테레프탈레이트, 또는 이의 유도체의 잔기를 포함하고, 상기 지방족 디카르복실산 잔기는 아디프산, 숙신산, 세바신산, 또는 이의 유도체의 잔기를 포함하며, 상기 제 1 반복단위의 개수(X) 및 상기 제 2 반복단위의 개수(Y)의 비(X/Y)가 0.6 내지 1.8이며, 상기 식 1로 표시되는 연질 지수(SI)가 90 내지 130인, 생분해성 폴리에스테르 수지를 제공한다:

[0031] [식 1] 연질 지수(SI) = $\frac{T_c(°C)}{100} + VST(°C)$

[0032] 상기 식 1에서,

[0033] Tc 및 VST는 상기 생분해성 폴리에스테르 수지로부터 제조된 생분해성 폴리에스테르 필름 시편으로 측정된 단위를 제외한 수치로서,

[0034] Tc는 시차주사열량계(DSC)를 이용하여, 10°C/min의 속도로 40°C에서 180°C까지 승온한 후, 10°C의 속도로 -50°C까지 냉각시키는 과정에서 측정된 결정화 온도(°C)이고,

[0035] VST는 ASTM D1525에 의거하여, 두께 5mm 및 폭 10mm의 시편을 50°C/시간 및 10N의 하중에서 측정 시, 바늘의 끝부분이 상기 시편 1mm를 통과할 때의 온도(°C)이다.

[0036] 일반적으로, 생분해성 폴리에스테르 필름을 제조하는 데 있어서, 블로운 필름 공정은 매우 중요한 생산 공정이

다. 즉, 블로운 필름 공정 시, 버블 형성이 잘 되고, 권취(winding) 시에 필름 표면끼리의 융착 없이 완제품을 제조하는 것이 필요하기 때문에, 이를 위해 생분해성 폴리에스테르 수지의 생산성, 가공성, 성형성은 물론, 인장강도, 인열강도 및 마찰계수 등의 물성을 적정 수준으로 구현하는 것이 중요하다.

- [0037] 따라서, 생분해성 폴리에스테르 수지의 상기 특성들을 구현하기 위해서, 폴리에스테르 수지의 구조, 연결성 또는 점착 특성, 결정화 온도 및 연화점 온도는 매우 중요한 요소이다.
- [0038] 본 발명의 일 구현예에서는 생분해성 폴리에스테르 수지가 디올 잔기 및 방향족 디카르복실산의 잔기를 포함하는 제 1 반복단위 및 디올 잔기 및 지방족 디카르복실산의 잔기를 포함하는 제 2 반복단위를 포함하고, 상기 제 1 반복단위의 개수(X) 및 상기 제 2 반복단위의 개수(Y)의 비(X/Y)를 특정 범위로 조절하고, 동시에 수지의 연결 지수를 특정 범위로 제어함으로써, 폴리에스테르 수지의 생산성, 가공성 및 성형성을 동시에 향상시킬 수 있고, 우수한 인장강도, 인열강도 및 낮은 마찰계수 등의 물성이 우수하고, 생분해성 및 수분해성이 우수한 생분해성 폴리에스테르 시트 또는 필름을 제공할 수 있으며, 나아가 다양한 사출품의 적용까지 확장 가능하다는 것에 기술적 의의가 있다.
- [0039] 이하, 생분해성 폴리에스테르 수지에 대하여 보다 자세히 설명하기로 한다.
- [0041] **생분해성 폴리에스테르 수지**
- [0042] 본 발명의 일 구현예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지는 디올 잔기 및 방향족 디카르복실산의 잔기를 포함하는 제 1 반복단위, 및 디올 잔기 및 지방족 디카르복실산의 잔기를 포함하는 제 2 반복단위를 포함한다.
- [0043] 상기 디올 잔기는 1,4-부탄디올, 1,2-에탄디올, 1,3-프로판디올, 또는 이의 유도체의 잔기를 포함하고, 상기 방향족 디카르복실산 잔기는 테레프탈산, 디메틸테레프탈레이트, 또는 이의 유도체의 잔기를 포함하며, 상기 지방족 디카르복실산 잔기는 아디프산, 숙신산, 세바신산, 또는 이의 유도체의 잔기를 포함한다.
- [0044] 상기 구조를 갖는 생분해성 폴리에스테르 수지는 이를 이용하여 얻은 생분해성 폴리에스테르 시트, 필름 또는 성형품의 생분해성, 수분해성 및 물성 등을 향상시킬 수 있다.
- [0045] 상기 디올 잔기는 1,4-부탄디올, 1,2-에탄디올, 1,3-프로판디올, 또는 이의 유도체의 잔기를 포함할 수 있고, 구체적으로 1,4-부탄디올, 1,2-에탄디올 또는 이의 유도체의 잔기를 포함할 수 있으며, 더욱 구체적으로 1,4-부탄디올 또는 이의 유도체의 잔기를 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 디올이 1,4-부탄디올을 포함하는 경우, 생분해성 폴리에스테르 수지, 또는 이를 이용하여 얻은 생분해성 폴리에스테르 시트, 필름 또는 성형품의 생분해성, 수분해성 및 물성 향상에 더욱 유리할 수 있다.
- [0046] 또한, 상기 방향족 디카르복실산 및 상기 지방족 디카르복실산이 각각 상기 잔기를 포함하는 경우, 본 발명의 제조 공정에 따라 디올 성분과 더욱 균일하게 반응할 수 있고 반응 효율성을 높일 수 있으므로, 상기 물성을 갖는 생분해성 폴리에스테르 수지를 제조하는 데에 더욱 유리할 수 있다.
- [0047] 구체적으로, 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, 숙신산, 또는 이의 유도체의 잔기를 포함할 수 있다.
- [0048] 상기 생분해성 폴리에스테르 수지는 1,4-부탄디올, 또는 이의 유도체의 잔기 및 테레프탈산, 또는 이의 유도체의 잔기를 포함하는 제 1 반복단위를 포함할 수 있다.
- [0049] 또는, 상기 생분해성 폴리에스테르 수지는 1,4-부탄디올, 또는 이의 유도체의 잔기 및 디메틸테레프탈레이트, 또는 이의 유도체의 잔기를 포함하는 제 1 반복단위를 포함할 수 있다.
- [0050] 상기 생분해성 폴리에스테르 수지는 1,4-부탄디올, 또는 이의 유도체의 잔기 및 아디프산, 또는 이의 유도체의 잔기를 포함하는 제 2 반복단위를 포함할 수 있다.
- [0051] 또는, 상기 생분해성 폴리에스테르 수지는 1,4-부탄디올, 또는 이의 유도체의 잔기 및 숙신산, 또는 이의 유도체의 잔기를 포함하는 제 2 반복단위를 포함할 수 있다.
- [0052] 본 발명의 구현예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지는 1,4-부탄디올, 또는 이의 유도체의 잔기 및 테레프탈산, 또는 이의 유도체의 잔기를 포함하는 제 1 반복단위; 및 1,4-부탄디올, 또는 이의 유도체의 잔기 및 아디프산, 또는 이의 유도체의 잔기를 포함하는 제 2 반복단위;를 포함할 수 있다.
- [0053] 상기 제 1 반복단위 및 제 2 반복단위가 상기 구성을 만족하는 경우 생분해성 및 수분해성이 우수한 생분해성

폴리에스테르 시트 또는 필름을 제공하는 데 더욱 유리 할 수 있다.

- [0054] 한편, 상기 생분해성 폴리에스테르 수지의 우수한 생산성, 가공성 및 성형성을 제공하면서, 이를 이용하여 제조된 생분해성 폴리에스테르 시트 또는 필름의 생분해성 및 수분해성을 동시에 향상시키기 위해 생분해성 폴리에스테르 수지를 구성하는 상기 반복단위들의 개수를 조절하는 것이 매우 중요하다.
- [0055] 본 발명의 구현예에 따르면, 상기 제 1 반복단위의 개수(X) 및 상기 제 2 반복단위의 개수(Y)의 비(X/Y)는 0.6 내지 1.8일 수 있다. 구체적으로, 상기 제 1 반복단위의 개수(X) 및 상기 제 2 반복단위의 개수(Y)의 비(X/Y)는 0.7 내지 1.8, 0.75 내지 1.7, 0.8 내지 1.6, 0.8 내지 1.5, 0.8 내지 1.4, 0.8 내지 1.3, 0.8 내지 1.2, 0.8 내지 1.1 또는 0.8 내지 1.0일 수 있다.
- [0056] 상기 제 1 반복단위의 개수(X) 및 상기 제 2 반복단위의 개수(Y)의 비(X/Y)가 상기 범위 미만인 경우, 인장강도, 신율 및 인열강도가 감소할 수 있고, 점착 특성이 증가하여 가공성이 저하될 수 있으며, 특히 블로운 필름 공정 시, 버블이 제대로 모양을 갖추지 않거나, 한쪽으로 늘어나서 치우치거나 버블이 터지는 등 블로운 성형성이 나빠질 수 있다. 또한, 생분해성 폴리에스테르 수지를 이용한 생분해성 폴리에스테르 시트 또는 필름이 3개월 경과 후 수분해도 감소율이 현저히 저감되어 해수 분해 또는 가습한 조건에서 생분해성이 떨어질 수 있다.
- [0057] 구체적으로, 상기 제 1 반복단위의 개수는 100 내지 900, 300 내지 900, 350 내지 900, 355 내지 900, 360 내지 900, 400 내지 900, 또는 450 내지 900일 수 있다.
- [0058] 상기 제 2 반복단위의 개수는 100 내지 1,100, 200 내지 1,100, 250 내지 1,100, 260 내지 1,100, 270 내지 1,100, 300 내지 1,100, 400 내지 1,100, 450 내지 1,100, 또는 450 내지 1,080일 수 있다.
- [0059] 상기 제 1 반복단위의 개수 및 상기 제 2 반복단위의 개수가 각각 상기 범위를 만족하는 경우, 가공성 및 물성을 향상시킬 수 있고, 이를 이용하여 제조된 생분해성 폴리에스테르 시트, 필름 또는 성형품의 물성, 생분해성 및 수분해 감소율을 더욱 향상시킬 수 있다.
- [0060] 특히, 상기 디올 잔기 및 지방족 디카르복실산 잔기를 포함하는 제 2 반복단위는 선형 사슬로 이루어진 지방족 디카르복실산 잔기 및 이의 함량에 따라 생분해성 폴리에스테르 수지의 연화 정도가 달라질 수 있고, 결정화 온도 및 Vicat 연화점이 달라질 수 있으므로, 상기 제 2 반복단위의 개수를 상기 범위로 달성함으로써, 생분해성 폴리에스테르 수지의 가공적성을 더욱 향상시킬 수 있다.
- [0061] 본 발명의 일 구현예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지는 하기 식 1로 표시되는 연질 지수(SI)가 90 내지 130이다:
- [0062] [식 1]
$$\text{연질 지수(SI)} = \frac{T_c(^\circ\text{C})}{100} + \text{VST}(^\circ\text{C})$$
- [0063] 상기 식 1에서,
- [0064] Tc 및 VST는 상기 생분해성 폴리에스테르 수지로부터 제조된 생분해성 폴리에스테르 필름 시편으로 측정된 단위를 제외한 수치로서,
- [0065] Tc는 DSC를 이용하여, 10°C/min의 속도로 40°C에서 180°C까지 승온한 후, 10°C/min의 속도로 -50°C까지 냉각시키는 과정에서 측정된 결정화 온도(°C)이고,
- [0066] VST는 ASTM D1525에 의거하여, 두께 5mm 및 폭 10mm의 시편을 50°C/시간 및 10N의 하중에서 측정 시, 바늘의 끝부분이 상기 시편 1mm를 통과할 때의 온도(°C)이다.
- [0067] 상기 식 1로 표시되는 연질 지수(SI)는 생분해성 폴리에스테르 수지의 연질 정도를 나타내는 지표로서, 생분해성 폴리에스테르 수지의 결정화 온도(Tc)를 100으로 나눈 값과 생분해성 폴리에스테르 수지의 Vicat 연화점(VST, Vicat A50)의 합을 나타낸다.
- [0068] 상기 연질 지수(SI)는 점착 특성이 낮을수록 높고, 점착 특성이 높을수록 낮을 수 있다. 또한, 상기 연질 지수(SI)는 생분해성 폴리에스테르 수지의 결정화 온도(Tc)가 높을수록 높고, 생분해성 폴리에스테르 수지의 Vicat 연화점(VST, Vicat A50)이 높을수록 높을 수 있다.
- [0069] 이러한 특성을 갖는 연질 지수(SI)는 적정 범위를 만족할 때, 생분해성 폴리에스테르 수지의 물성은 물론 생산성, 가공성 및 성형성을 동시에 향상시킬 수 있다.

- [0070] 구체적으로, 상기 생분해성 폴리에스테르 수지의 연질 지수(SI)는 예를 들어 90 내지 130, 90 내지 127, 90 내지 126, 90 내지 125, 90 내지 120, 90 내지 116, 90 내지 115, 90 내지 110, 92 내지 110, 93 내지 110, 94 내지 109, 95 내지 109, 97 내지 109, 98 내지 109, 99 내지 109, 또는 100 내지 109일 수 있다. 상기 생분해성 폴리에스테르 수지의 연질 지수(SI)가 90 내지 130을 만족하는 경우, 연질 정도가 적절하여 생분해성 폴리에스테르 수지의 생산성, 가공성 및 성형성을 동시에 향상시킬 수 있으며, 생분해성 및 수분해성이 우수한 생분해성 폴리에스테르 시트 또는 필름을 제공할 수 있다.
- [0071] 만일, 상기 생분해성 폴리에스테르 수지의 연질 지수(SI)가 90 미만인 경우, 생분해성 폴리에스테르 수지의 결정화 온도(Tc) 및/또는 Vicat 연화점(VST, Vicat A50)이 너무 낮아지고, 이는 생분해성 폴리에스테르 수지의 생산성, 가공성 및 성형성에 악영향을 끼칠 수 있다. 특히, 점착 특성이 심하여 권취 시 필름의 표면끼리 달라붙고, 블로운 성형성이 나빠질 수 있다. 또한, 상기 생분해성 폴리에스테르 수지의 연질 지수(SI)가 130을 초과하는 경우, 인장강도, 인열강도 및 신율 등의 물성이 저하될 수 있고 블로운 성형성도 나빠질 수 있다.
- [0072] 상기 생분해성 폴리에스테르 수지의 결정화 온도(Tc)는 DSC를 사용하여 10°C/min의 속도로 40°C에서 180°C까지 승온한 후, 5분간 등온(isothermal)하여 열이력 제거 과정을 수행하고, 10°C/min의 속도로 180°C에서 -50°C까지 냉각시켜 5분간 등온하고 상기 냉각 과정에서 측정된 온도를 측정하는 것이다.
- [0073] 상기 생분해성 폴리에스테르 수지의 결정화 온도(Tc)는 38°C 이상, 예컨대 38°C 내지 70°C, 예컨대 38°C 내지 65°C, 예컨대 39°C 내지 60°C, 예컨대 40°C 내지 60°C, 예컨대 44°C 내지 60°C, 예컨대 44°C 내지 59°C, 예컨대 44°C 내지 58°C, 예컨대 45°C 내지 58°C, 예컨대 44°C 내지 55°C, 또는 예컨대 47°C 내지 58°C일 수 있다.
- [0074] 상기 생분해성 폴리에스테르 수지의 결정화 온도(Tc)가 상기 범위를 만족하는 경우 결정화 속도 및 결정화도가 적절하여 블로운 필름 공정 시, 압출 후 냉각 결정화가 빨리 이루어져 블로운 형성이 안정적으로 이루어지면서 점착 특성을 낮출 수 있으므로, 버블 안정성 측면에서 유리할 수 있다.
- [0075] 상기 생분해성 폴리에스테르 수지의 Vicat 연화점(VST, Vicat A50)은 ASTM D1525(ISO 306)에 의거하여 두께 5mm 및 폭 10mm의 생분해성 폴리에스테르 칩(시편)을 50°C/시간 및 10N의 하중에서 측정 시, 바늘의 끝부분이 상기 시편 1mm를 통과할 때의 온도(°C)를 측정하는 것으로서, 생분해성 폴리에스테르 수지의 연화(softning) 정도를 나타낼 수 있다.
- [0076] 상기 생분해성 폴리에스테르 수지의 Vicat 연화점(VST, Vicat A50)은 90°C 이상, 예컨대 90°C 내지 130°C, 예컨대 90°C 내지 128°C, 예컨대 90°C 내지 126°C, 예컨대 90°C 내지 125°C, 예컨대 90°C 내지 120°C, 예컨대 90°C 내지 115°C, 예컨대 90°C 내지 114°C, 예컨대 90°C 내지 110°C, 예컨대 92°C 내지 110°C, 예컨대 93°C 내지 110°C, 예컨대 94°C 내지 110°C, 예컨대 95°C 내지 110°C, 예컨대 96°C 내지 109°C, 예컨대 97°C 내지 109°C, 또는 예컨대 100°C 내지 108°C일 수 있다.
- [0077] 상기 생분해성 폴리에스테르 수지의 Vicat 연화점(VST, Vicat A50)이 상기 범위를 만족하는 경우, 생분해성 폴리에스테르 수지의 점착 특성을 낮추어 블로운 성형성을 더욱 향상시킬 수 있다. 예컨대, 생분해성 폴리에스테르의 필름 제조시, 압출 및 블로운 성형 시 고온에서 압출하여 폴리에스테르 펠렛을 말랑하게 한 후 녹이는데, 상기 Vicat 연화점(VST, Vicat A50)이 높을수록 용점이 증가하여 연질 특성도 좋아질 수 있다. 따라서, 상기 Vicat 연화점(VST, Vicat A50)이 상기 범위를 만족하는 경우 블로운 필름 성형 시 가공적성을 향상시킬 수 있다.
- [0078] 한편, 본 발명의 효과를 더욱 향상시키기 위해, 상기 생분해성 폴리에스테르 수지의 용융 결정화 엔탈피인 ΔH_{mc} 도 특정 범위를 만족할 수 있다.
- [0079] 상기 생분해성 폴리에스테르 수지의 ΔH_{mc} 는 14J/g 이상일 수 있다. 구체적으로 상기 생분해성 폴리에스테르 수지의 ΔH_{mc} 는 예컨대 14J/g 내지 30J/g, 예컨대 15J/g 내지 30J/g, 예컨대 15J/g 내지 25J/g, 예컨대 15J/g 내지 22J/g, 예컨대 15J/g 내지 20J/g, 또는 예컨대 15J/g 내지 19J/g일 수 있다. 상기 생분해성 폴리에스테르 수지의 ΔH_{mc} 는 DSC를 이용하여 상기 생분해성 폴리에스테르 수지의 결정화 온도(Tc)(°C)와 동일한 방법으로 측정된 용융 결정화 엔탈피이다.
- [0080] 상기 생분해성 폴리에스테르 수지의 ΔH_{mc} 가 상기 범위를 만족하는 경우 결정화 속도 및 결정화도가 적절하여 블로운 필름 공정 시, 압출 후 냉각 결정화가 빨리 이루어져 블로운 형성이 안정적으로 이루어지면서 점착 특성을 낮출 수 있다.
- [0081] 한편, 상기 생분해성 폴리에스테르 수지는 하기 식 2로 표시되는 성형 지수(FI)가 25 내지 53일 수 있다:

- [0082] [식 2]
$$\text{성형 지수(FI)} = \frac{\text{TS}}{\text{FC}}$$
- [0083] 상기 식 2에서,
- [0084] TS 및 FC는 상기 생분해성 폴리에스테르 수지로부터 제조된 생분해성 폴리에스테르 시트 시편으로 측정된 단위를 제외한 수치로서,
- [0085] TS는 KSM 6518-B에 의거하여 시편을 만든 후, 상기 시편을 만능시험기(UTM)를 이용하여 측정된 인열강도(N/cm)이고,
- [0086] FC는 ASTM D1894에 의거하여, 스테인리스강(SUS)과 상기 시편의 일면을 접촉시켜 측정된 정마찰계수이다.
- [0087] 상기 식 2로 표시되는 성형 지수(FI)는 생분해성 폴리에스테르 수지의 성형성을 나타내는 지표로서, 상기 성형 지수(FI)에 따라 블로운 성형성 또는 사출 성형성 등이 달라질 수 있다. 상기 생분해성 폴리에스테르 수지의 성형 지수(FI)는 상기 생분해성 폴리에스테르 수지를 이용하여 제조된 생분해성 폴리에스테르 시트의 정마찰계수(FC)에 대한 상기 생분해성 폴리에스테르 시트의 인열강도(TS)의 비율을 나타낸다.
- [0088] 상기 성형 지수(FI)는 상기 생분해성 폴리에스테르 시트의 인열강도가 높을수록 높고, 상기 생분해성 폴리에스테르 시트의 정마찰계수가 낮을수록 높을 수 있다.
- [0089] 상기 생분해성 폴리에스테르 수지의 성형 지수(FI)는 예컨대 28 내지 53, 예컨대 29 내지 53, 예컨대 30 내지 53, 예컨대 30 내지 52, 예컨대 35 내지 50, 예컨대 36 내지 50, 예컨대 38 내지 50, 예컨대 40 내지 50, 또는 예컨대 43 내지 48일 수 있다.
- [0090] 상기 생분해성 폴리에스테르 수지의 성형 지수(FI)가 25 내지 53을 만족하는 경우, 블로운 성형성 또는 사출 성형성을 더욱 향상시킬 수 있고, 동시에 생분해성 폴리에스테르 시트 또는 필름의 물성을 개선할 수 있다.
- [0091] 만일, 상기 생분해성 폴리에스테르 수지의 성형 지수(FI)가 25 미만인 경우, 인장강도, 인열강도 또는 신율 등의 생분해성 폴리에스테르 시트 또는 필름의 물성이 저하되고 블로운 성형성이 나빠질 수 있다. 또한, 상기 생분해성 폴리에스테르 수지의 성형 지수(FI)가 53을 초과하는 경우, 생분해성 폴리에스테르 수지의 생산성, 가공성 및 성형성에 악영향을 끼칠 수 있다. 특히, 점착 특성이 심하여 권취 시 필름의 표면끼리 달라붙고, 블로운 성형성이 나빠질 수 있다.
- [0092] 상기 식 1에서 TS를 나타내는 인열강도(N/cm)는 상기 생분해성 폴리에스테르 수지를 이용하여 KSM 6518-B에 의거하여 생분해성 폴리에스테르 시트 시편을 만든 후, 중앙에 2mm 노치를 준 후, 인스트론(INSTRON)사의 만능시험기(UTM, 모델명 4206-001)을 이용하여 측정될 수 있으며, 시편의 두께(cm)에 대한 인열 될 때의 걸리는 힘(N)의 비율, 즉 절단될 때 까지의 최대 하중을 의미하는 것으로서, 상기 인열강도는 상기 생분해성 폴리에스테르 수지를 이용한 시편뿐만 아니라, 생분해성 폴리에스테르 시트, 필름, 또는 폴리에스테르 성형품의 인열강도를 의미할 수 있다.
- [0093] 상기 인열강도(N/cm)는 300N/cm 이상, 예컨대 300N/cm 내지 600N/cm, 예컨대 300N/cm 내지 550N/cm, 예컨대 300N/cm 내지 500N/cm, 예컨대 305N/cm 내지 480N/cm, 예컨대 310N/cm 내지 450N/cm, 예컨대 330N/cm 내지 450N/cm, 예컨대 350N/cm 내지 450N/cm, 예컨대 360N/cm 내지 450N/cm, 또는 예컨대 360N/cm 내지 440N/cm일 수 있다.
- [0094] 상기 인열강도가 상기 범위를 만족하는 경우 본 발명의 구현예에 따라 목적하는 성형지수(FI)를 구현하는 데에 유리하여, 생분해성 폴리에스테르 수지의 생산성, 가공성 및 성형성을 동시에 만족할 수 있다.
- [0095] 상기 식 1에서 FC를 나타내는 정마찰계수(FC)는 예컨대 큐머시스 마찰계수 시험기(QM110CF)를 이용하여 측정할 수 있으며, ASTM D1894에 의거하여, 스테인리스강(SUS)과 생분해성 폴리에스테르 시트 시편의 일면을 접촉시켜 미끄러질 때 측정된 값이다. 상기 정마찰계수는 하나의 물체가 다른 물체의 면에 따라 운동을 시작하려고 할 때 또는 운동을 계속하고 있을 때 양 물체의 면 사이에 작용하고 있는 운동을 저해하려고 하는 힘(마찰력)의 대소를 보여주는 계수로서, 접촉면 면적의 대소에는 관계가 없고, 양면의 성질에 의해 결정될 수 있다.
- [0096] 상기 정마찰계수는 물체가 정지 상태에서 미끄러지려고 할 때의 마찰 계수로서, 즉 평면상에 정지하고 있는 물체를 외력을 가하여 미끄러지게 하려고 할 때, 접촉면에 반대 방향의 힘이 작용하여 저항하는 현상을 의미한다. 상기 정마찰계수(FC)는 상기 생분해성 폴리에스테르 수지를 이용한 시트 시편뿐만 아니라, 생분해성 폴리에스테르 필름, 또는 폴리에스테르 성형품의 정마찰계수를 의미할 수 있다.

- [0097] 상기 정마찰계수(FC)는 생분해성 폴리에스테르 수지의 점착 특성이 낮을수록 낮고, 생분해성 폴리에스테르 수지의 점착 특성이 높을수록 높을 수 있다.
- [0098] 상기 정마찰계수(FC)는 10 미만, 예컨대 3 이상 내지 10 미만, 예컨대 3 이상 내지 9.8 이하, 예컨대 4 이상 내지 9.8 이하, 예컨대 4 이상 내지 9.5 이하, 예컨대 5 이상 내지 9.5 이하, 예컨대 6 이상 내지 9.5 이하, 예컨대 7 이상 내지 9.5 이하, 예컨대 8.5 초과 내지 9.5 이하, 예컨대 8.6 이상 내지 9.5 이하, 예컨대 8.5 이상 내지 9.4 이하, 예컨대 8.5 이상 내지 9.3 이하, 예컨대 8.6 이상 내지 9.3 이하, 예컨대 8.8 이상 내지 9.3 이하, 또는 예컨대 8.9 이상 내지 9.3 이하일 수 있다.
- [0099] 상기 정마찰계수(FC)가 상기 범위를 만족하는 경우, 생분해성 폴리에스테르 수지의 점착 특성을 낮추어 블로운 성형성을 더욱 향상시킬 수 있다.
- [0100] 한편, 상기 생분해성 폴리에스테르 수지는 하기 식 3으로 표시되는 손실 탄젠트($\tan \delta$)가 1 초과일 수 있다:
- [0101] [식 3]
- [0102] 손실 탄젠트($\tan \delta$) = $\frac{G''}{G'}$
- [0103] 상기 식 3에서,
- [0104] G' 는 동적 점탄성 측정에서 240℃ 및 진동수 5rad/s에서의 상기 생분해성 폴리에스테르 수지로부터 제조된 생분해성 폴리에스테르 시트의 저장 탄성률(storage modulus)이고,
- [0105] G'' 는 동적 점탄성 측정에서 240℃ 및 진동수 5rad/s에서의 상기 생분해성 폴리에스테르 수지로부터 제조된 생분해성 폴리에스테르 시트의 손실 탄성률(loss modulus)이다.
- [0106] 이때, 상기 폴리에스테르 시트의 저장 탄성률 및 손실 탄성률은 폴리에스테르 수지의 저장 탄성률 및 손실 탄성률을 의미할 수 있다.
- [0107] 상기 생분해성 폴리에스테르 수지의 손실 탄젠트($\tan \delta$)는 동적 점탄성 시험기인 Rheometrics Dynamic Spectrometer(RDS, TA Instrument 사, Discovery HR 30)를 이용하여, 생분해성 폴리에스테르 수지를 시트로 형성한 후 저장 탄성률(storage modulus) 및 손실 탄성률(loss modulus)를 측정후, 상기 식 3을 이용하여 산출될 수 있다.
- [0108] 즉, 상기 생분해성 폴리에스테르 수지의 손실 탄젠트($\tan \delta$)는 생분해성 폴리에스테르 수지의 저장 탄성률(G')에 대한 생분해성 폴리에스테르 수지의 손실 탄성률(G'')의 비율로서, 상기 생분해성 폴리에스테르 수지의 손실 탄성률(G'')의 값이 생분해성 폴리에스테르 수지의 저장 탄성률(G')의 값보다 더 큰 경우, 즉 상기 식 3으로 표시되는 생분해성 폴리에스테르 수지의 손실 탄젠트($\tan \delta$)가 1을 초과할 수 있다.
- [0109] 구체적으로, 상기 생분해성 폴리에스테르 수지의 손실 탄젠트($\tan \delta$)는 예컨대 1.05 내지 1.30, 예컨대 1.05 내지 1.25, 예컨대 1.08 내지 1.25, 예컨대 1.10 내지 1.25, 예컨대 1.10 내지 1.20, 또는 예컨대 1.15 내지 1.19일 수 있다.
- [0110] 상기 생분해성 폴리에스테르 수지의 손실 탄젠트($\tan \delta$)가 상기 범위를 만족하는 경우, 생분해성 폴리에스테르 수지의 생산성, 가공성 및 성형성을 동시에 향상시킬 수 있다. 나아가, 상기 생분해성 폴리에스테르 수지는 인장강도, 인열강도 및 낮은 마찰계수 등의 우수한 물성을 구현할 수 있고, 생분해성 및 수분해성이 우수한 생분해성 폴리에스테르 시트 또는 필름을 제공할 수 있다.
- [0111] 상기 생분해성 폴리에스테르 수지의 저장 탄성률(G')은 상기 생분해성 폴리에스테르 수지를 이용하여 시트로 형성한 후 측정할 수 있으며, 이 경우 예컨대 200,000dyne/cm² 내지 400,000dyne/cm², 예컨대 200,000dyne/cm² 내지 380,000dyne/cm², 예컨대 200,000dyne/cm² 내지 360,000dyne/cm², 예컨대 200,000dyne/cm² 내지 350,000dyne/cm², 또는 예컨대 200,000dyne/cm² 내지 330,000dyne/cm²일 수 있다.
- [0112] 상기 생분해성 폴리에스테르 수지의 손실 탄성률(G'')은 상기 생분해성 폴리에스테르 수지를 이용하여 시트로 형성한 후 측정할 수 있으며, 이 경우 예컨대 220,000dyne/cm² 내지 450,000dyne/cm², 예컨대 220,000dyne/cm² 내지 400,000dyne/cm², 예컨대 230,000dyne/cm² 내지 390,000dyne/cm², 예컨대 240,000dyne/cm² 내지 380,000dyne/cm², 또는 예컨대 240,000dyne/cm² 내지 370,000dyne/cm²일 수 있다.
- [0113] 상기 생분해성 폴리에스테르 수지의 저장 탄성률(G') 및 손실 탄젠트($\tan \delta$)가 각각 상기 범위를 만족하는 경

우, 가공적성 및 물성을 향상시킬 수 있고, 이를 이용하여 제조된 생분해성 폴리에스테르 시트 또는 필름의 생분해성 및 수분해 감소율을 향상시킬 수 있다.

[0114] 한편, 상기 생분해성 폴리에스테르 수지를 이용하여 제조된 생분해성 폴리에스테르 시트는 인장강도가 30Mpa 이상일 수 있다.

[0115] 상기 인장강도는 상기 생분해성 폴리에스테르 수지를 이용하여 ASTM D638 V형 기준으로 생분해성 폴리에스테르 시트 시편을 만든 후, 인스트론(INSTRON)사의 만능시험기(UTM, 모델명 4206-001)을 이용하여 인장속도 100mm/분의 속도로 실험한 후, 설비에 내장된 프로그램에 의하여 측정될 수 있다.

[0116] 상기 인장강도는 예컨대 30Mpa 내지 50Mpa, 예컨대 30Mpa 내지 49Mpa, 예컨대 30Mpa 내지 48Mpa, 예컨대 32Mpa 내지 48Mpa, 예컨대 33Mpa 내지 48Mpa, 예컨대 34Mpa 내지 48Mpa, 예컨대 35Mpa 내지 49Mpa, 예컨대 35Mpa 내지 48Mpa, 예컨대 35Mpa 내지 47Mpa, 또는 예컨대 35Mpa 내지 46Mpa일 수 있다.

[0117] 상기 인장강도가 상기 범위를 만족하는 경우, 생분해성 폴리에스테르 수지의 생산성, 가공성 및 성형성을 동시에 향상시킬 수 있다.

[0118] 한편, 상기 생분해성 폴리에스테르 수지를 이용하여 제조된 생분해성 폴리에스테르 시트는 신율이 200% 이상일 수 있다.

[0119] 상기 신율은 예컨대 200% 내지 900%, 예컨대 200% 내지 800%, 예컨대 200% 내지 600%, 예컨대 200% 내지 500%, 또는 예컨대 250% 내지 400%일 수 있다.

[0120] 한편, 상기 생분해성 폴리에스테르 수지를 포함하는 생분해성 폴리에스테르 필름은 KS M3100-1에 따라 이산화탄소의 발생량을 측정된 생분해도가 90% 이상이고, 하기 식 4로 표시되는 수분해도 감소율이 85% 이상일 수 있다:

[0121] [식 4]

$$[0122] \text{수분해도 감소율(\%)} = \frac{Mn_A - Mn_B}{Mn_A} \times 100$$

[0123] 상기 식 4에서,

[0124] Mn_A 및 Mn_B 는 상기 생분해성 폴리에스테르 수지로부터 제조된 생분해성 폴리에스테르 시트를 물에 침지하여 열풍 오븐 80℃에서 수분해 가속화 실시한 후 겔 투과 크로마토그래피(GPC)를 사용하여 측정된 상기 생분해성 폴리에스테르 시트의 수평균 분자량으로서,

[0125] Mn_A 는 상기 생분해성 폴리에스테르 시트의 초기 수평균 분자량이고,

[0126] Mn_B 는 수분해 가속화 실시 3개월 후 상기 생분해성 폴리에스테르 시트의 수평균 분자량이다.

[0127] 여기서 상기 수분해 가속화란 생분해성 폴리에스테르 시트를 물에 침지하여 80℃의 온도에서 가수분해하는 것을 의미한다.

[0128] 상기 수분해도 감소율은 생분해성 폴리에스테르 시트의 초기 수평균 분자량과 수분해 가속화 실시 3개월 후 수평균 분자량을 측정하여 산출할 수 있다. 즉, 상기 생분해성 폴리에스테르 시트의 수분해도 감소율은 겔 투과 크로마토그래피(GPC)를 사용하여 상기 식 4로 표시되는 상기 생분해성 폴리에스테르 시트의 초기 수평균 분자량 대비 초기 수평균 분자량 및 3개월 후 상기 생분해성 폴리에스테르 시트의 수평균 분자량의 차를 백분율로 나타낸 것이다.

[0129] 상기 생분해성 폴리에스테르 시트의 수분해도 감소율은 85% 이상, 86% 이상, 87% 이상, 88% 이상, 89% 이상, 90% 이상, 또는 91% 이상일 수 있다.

[0130] 상기 생분해성 폴리에스테르 시트의 수분해도 감소율이 상기 범위를 만족하는 경우 해수 분해 또는 가습한 조건에서 생분해가 가능할 수 있다.

[0131] 상기 생분해성 폴리에스테르 시트의 초기 수평균 분자량(Mn_A)은 40,000g/mol 이상, 40,000g/mol 내지 80,000g/mol, 40,000g/mol 내지 70,000g/mol, 예컨대 40,000g/mol 내지 65,000g/mol 또는 50,000g/mol 내지 60,000g/mol일 수 있다.

[0132] 상기 생분해성 폴리에스테르 시트를 80℃ 물에 담근 후, 수분해 가속화 실시 3개월 후 생분해성 폴리에스테르

시트의 수평균 분자량(M_n)은 5,000g/mol 이하, 4,900g/mol 이하, 4,800g/mol 이하, 4,600g/mol 이하, 4,500g/mol 이하일 수 있다. 상기 생분해성 폴리에스테르 시트를 80℃ 물에 담근 후, 수분해 가속화 실시 3개월 후 생분해성 폴리에스테르 시트의 수평균 분자량(M_n)은 예컨대 3,000g/mol 내지 5,000g/mol, 3,500g/mol 내지 5,000g/mol, 3,800g/mol 내지 4,800g/mol, 4,000g/mol 내지 4,600g/mol일 수 있다.

[0133] 상기 생분해성 폴리에스테르 시트의 초기 수평균 분자량(M_n) 및 수분해 가속화 실시 3개월 후 생분해성 폴리에스테르 시트의 수평균 분자량(M_n)의 범위가 각각 상기 범위를 만족하는 경우, 상기 수분해도 감소율을 상기 범위로 만족할 수 있어서 해수 분해 또는 가습한 조건에서 생분해가 가능할 수 있다.

[0135] 본 발명의 구현예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지의 구조 및 물성은 본 발명의 일 구현예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지의 제조방법을 이용함으로써 효율적으로 달성할 수 있다.

[0136] 이하, 상기 생분해성 폴리에스테르 수지를 제조하는 방법을 자세히 설명하기로 한다.

[0138] **생분해성 폴리에스테르 수지의 제조방법**

[0139] 본 발명에 따른 다른 구현예에서, 디올 성분 및 방향족 디카르복실산을 혼합하고 전처리하여 슬러리를 얻는 제 1 단계; 상기 슬러리 및 지방족 디카르복실산을 포함하는 혼합물; 또는 상기 슬러리를 에스테르화 반응시킨 반응 생성물 및 지방족 디카르복실산을 포함하는 혼합물을 이용하여 적어도 1회 이상 에스테르화 반응시켜 예비 중합체를 얻는 제 2 단계; 및 상기 예비 중합체를 축중합 반응시키는 제 3 단계;를 포함하고, 디올 잔기 및 방향족 디카르복실산의 잔기를 포함하는 제 1 반복단위, 및 디올 잔기 및 지방족 디카르복실산의 잔기를 포함하는 제 2 반복단위를 포함하는 생분해성 폴리에스테르 수지로서, 상기 디올 잔기는 1,4-부탄디올, 1,2-에탄디올, 1,3-프로판디올, 또는 이의 유도체의 잔기를 포함하고, 상기 방향족 디카르복실산 잔기는 테레프탈산, 디메틸테레프탈레이트, 또는 이의 유도체의 잔기를 포함하고, 상기 지방족 디카르복실산 잔기는 아디프산, 숙신산, 세바신산, 또는 이의 유도체의 잔기를 포함하며, 상기 제 1 반복단위의 개수(X) 및 상기 제 2 반복단위의 개수(Y)의 비(X/Y)가 0.6 내지 1.8이며, 상기 식 1로 표시되는 연결 지수(SI)가 90 내지 130인, 생분해성 폴리에스테르 수지의 제조방법을 제공한다.

[0140] 본 발명의 구현예에 따르면, 상기 생분해성 폴리에스테르 수지의 제조방법은 디올 성분 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.

[0141] 도 1을 참조하면, 상기 생분해성 폴리에스테르 수지의 제조방법(S100)은 디올 성분 및 방향족 디카르복실산을 혼합하고 전처리하여 슬러리를 얻는 제 1 단계(S110)를 포함한다.

[0142] 즉, 상기 제 1 단계는 에스테르화 반응 전의 전처리 단계로서, 디올 성분 및 방향족 디카르복실산을 혼합하고 이들을 슬러리화하는 단계이다.

[0143] 상기 디올 성분 및 방향족 디카르복실산을 혼합하고 전처리하여 슬러리화함으로써 디올 성분 및 방향족 디카르복실산을 균일하게 반응할 수 있을 뿐만 아니라 에스테르화 반응의 속도를 빠르게 진행하는 데에 효과적이므로 반응 효율성을 높일 수 있다.

[0144] 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 및 필름을 제공하고 반응 효율을 증진시키는데 매우 중요한 역할을 할 수 있다.

[0145] 또한, 상기 디올 성분 및 방향족 디카르복실산을 혼합하여 전처리 공정을 하지 않고, 디올 성분, 방향족 디카르복실산 및 지방족 디카르복실산을 모두 혼합하여 에스테르화 반응을 수행하는 경우, 상기 디올 성분 및 상기 지방족 디카르복실산의 반응이 더 먼저 진행될 수 있어서, 본 발명에서 목적하는 제 1 반복 단위 및 제 2 반복 단위의 개수의 비를 만족하는 생분해성 폴리에스테르 수지를 구현하는데 어려움이 있을 수 있다.

[0146] 본 발명의 구현예에 따라, 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 고

체 매트릭스 내에서 디올과 반응하기 위한 표면적을 증가시켜 균일한 반응을 유도할 수 있다.

- [0147] 또한, 본 발명의 구현예에 따라, 상기 방향족 디카르복실산이 디메틸테레프탈레이트인 경우, 상기 전처리 과정에 의해 상기 디메틸테레프탈레이트를 약 142℃ 내지 170℃에서 용융 상태로 만들어서 상기 디올과 반응시킬 수 있으므로, 에스테르화 반응 속도를 더욱 빠르고 효율적으로 진행시킬 수 있다.
- [0148] 한편, 상기 제 1 단계의 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.
- [0149] 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.
- [0150] 상기 테레프탈산의 평균 입경(D50)은 예컨대 20 μ m 내지 200 μ m, 예컨대 30 μ m 내지 180 μ m, 예컨대 50 μ m 내지 150 μ m, 또는 예컨대 50 μ m 내지 100 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.
- [0151] 만일, 상기 테레프탈산의 평균 입경(D50)이 10 μ m 미만인 경우, 평균 입경이 너무 작아 단일 1차 입자에서 응집된 2차 입자로 변환될 수 있으므로 바람직하지 않고, 상기 테레프탈산의 평균 입경(D50)이 400 μ m를 초과하는 경우, 평균 입경이 지나치게 크기 때문에 디올에 대한 용해도가 떨어져 반응속도가 느려지고, 균질화 반응을 얻는데 어려움이 있을 수 있다.
- [0152] 또한, 상기 테레프탈산의 평균 입경(D50)에 대한 표준편차는 100 이하, 예컨대 5 내지 90, 예컨대 5 내지 80, 예컨대 5 내지 70, 예컨대 10 내지 70, 예컨대 15 내지 70, 또는 예컨대 20 내지 70일 수 있다. 상기 테레프탈산의 평균 입경(D50)에 대한 표준편차가 상기 범위를 만족하는 경우, 디올에 대한 용해도 향상 및 반응속도 측면에서 더욱 유리할 수 있다.
- [0153] 더욱이, 상기 테레프탈산의 평균 입경(D50) 및 표준편차가 상기 범위를 만족하는 경우, 반응시간을 1.5배 이상 단축시킬 수 있으므로 반응 효율성 측면에서 바람직할 수 있다.
- [0154] 상기 방향족 디카르복실산이 디메틸테레프탈레이트인 경우, 용융된 상태로 사용하거나, 입자상태로 측정시 상기 테레프탈산의 평균 입경(D50) 및 표준편차와 유사한 범위일 수 있다.
- [0155] 상기 제 1 단계의 전처리 공정에서는, 상기 디올 및 상기 방향족 디카르복실산을 혼합하여 슬러리 교반기(탱크)에 투입할 수 있다.
- [0156] 본 발명의 구현예에 따르면, 상기 제 1 단계의 전처리 공정에서는 슬러리가 될 때까지의 교반력이 매우 중요하므로, 교반기의 교반 날개 수, 모양, 슬러리카 공정 조건이 매우 중요하다.
- [0157] 상기 슬러리 교반기는 예컨대 최하부가 앵커(anchor) 타입이고 교반기(agitator)까지의 높이가 20mm 이상이며, 2개 이상의 회전 날개가 구비된 것이 효율적인 교반 효과를 달성하는 데에 더욱 유리할 수 있다.
- [0158] 예컨대, 상기 슬러리 교반기는 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.
- [0159] 상기 제 1 단계의 전처리 공정은 디올 성분 및 방향족 디카르복실산을 혼합하여 60℃ 내지 100℃에서 50rpm 내지 200rpm으로 10분 이상, 예컨대 10분 내지 200분 동안 교반하는 단계를 포함할 수 있다. 상기 전처리 공정이 상기 온도, 속도 및 교반 시간을 만족하는 경우 상분리 없이 균일한 슬러리를 얻을 수 있어 반응 효율 측면에서 유리하고, 본 발명에서 목적하는 생분해성 폴리에스테르 수지의 물성을 효율적으로 얻을 수 있다.
- [0160] 상기 디올 성분은 1,4-부탄디올, 1,2-에탄디올, 1,3-프로판디올, 또는 이의 유도체를 포함할 수 있다.
- [0161] 구체적으로, 상기 디올 성분은 상기 디올 성분 총 몰수를 기준으로 95몰% 이상, 98몰% 이상, 99몰% 이상 또는 100몰%의 1,4-부탄디올, 1,2-에탄디올, 1,3-프로판디올, 또는 이의 유도체를 포함할 수 있다. 상기 디올 성분이 상기 범위의 1,4-부탄디올, 1,2-에탄디올, 1,3-프로판디올, 또는 이의 유도체를 포함함으로써, 생분해성 폴리에스테르 수지 또는 이를 이용하여 얻은 생분해성 폴리에스테르 시트, 필름 또는 성형품의 생분해성, 수분해성 및 물성 등을 향상시킬 수 있다.

- [0162] 상기 디올 성분은 한번에 투입하거나, 분할하여 투입할 수 있다. 예컨대, 상기 디올 성분은 방향족 디카르복실산과 혼합 시 및 지방족 디카르복실산과 혼합 시에 나누어 투입할 수 있다.
- [0163] 상기 방향족 디카르복실산 성분은 테레프탈산, 디메틸테레프탈레이트 및 이들의 유도체로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 방향족 디카르복실산 성분은 테레프탈산 또는 디메틸테레프탈레이트일 수 있다.
- [0164] 또한, 상기 방향족 디카르복실산 성분은 디카르복실산 성분 총 몰수를 기준으로, 40몰% 내지 60몰%, 42몰% 내지 58몰%, 44몰% 내지 58몰%, 44몰% 내지 57몰%, 44몰% 내지 55몰%, 44몰% 내지 53몰%, 46몰% 내지 52몰%, 48몰% 내지 52몰%, 또는 50몰% 내지 52몰%의 양으로 사용될 수 있다.
- [0165] 상기 방향족 디카르복실산의 몰비를 상기 범위로 제어하는 경우, 본 발명의 효과를 얻는데 더욱 유리할 수 있고, 이를 이용하여 제조된 생분해성 폴리에스테르, 시트, 필름 또는 성형품의 물성, 생분해성 및 수분해 감소율을 향상시킬 수 있다.
- [0166] 도 1을 다시 참조하면, 상기 생분해성 폴리에스테르 수지의 제조방법(S100)은 상기 슬러리 및 지방족 디카르복실산을 포함하는 혼합물; 또는 상기 슬러리를 에스테르화 반응시킨 반응 생성물 및 지방족 디카르복실산을 포함하는 혼합물을 이용하여 적어도 1회 이상 에스테르화 반응시켜 예비 중합체를 얻는 제 2 단계(S120)를 포함한다.
- [0167] 상기 제 2 단계의 에스테르화 반응은 상기 제 1 단계에서 얻은 슬러리를 이용함으로써 반응 시간이 단축될 수 있다. 예컨대, 상기 제 1 단계에서 얻은 슬러리를 이용함으로써 반응시간을 1.5배 이상 단축시킬 수 있다.
- [0168] 상기 제 2 단계의 에스테르화 반응은 적어도 1회 이상 진행될 수 있다.
- [0169] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 에스테르화 반응은 상기 슬러리에 지방족 디카르복실산, 또는 디올 및 지방족 디카르복실산을 투입하여 에스테르화 반응을 1회 실시할 수 있다.
- [0170] 상기 에스테르화 반응은 250℃ 이하에서 0.5시간 내지 5시간 동안 수행될 수 있다. 구체적으로, 상기 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 에스테르화 반응은 0.5시간 내지 4.5시간, 0.5시간 내지 3.5시간 또는 1시간 내지 3시간 동안 수행될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0171] 상기 예비 중합체의 수평균분자량은 500 내지 10,000g/mol일 수 있다. 예를 들어, 상기 예비 중합체의 수평균분자량은 500 내지 8,500g/mol, 500 내지 8,000g/mol, 500 내지 7,000g/mol, 500g/mol 내지 5,000g/mol, 또는 500g/mol 내지 2,000g/mol일 수 있다. 상기 예비 중합체의 수평균분자량이 상기 범위를 만족함으로써, 축중합 반응에서 중합체의 분자량을 효율적으로 증가시킬 수 있다.
- [0172] 본 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 상기 에스테르화 반응은 상기 슬러리를 1차 에스테르화 반응시키는 단계; 및 상기 제 1 에스테르화 반응시킨 반응 생성물에 지방족 디카르복실산, 또는 디올 및 지방족 디카르복실산을 투입하여 2차 에스테르화 반응시키는 단계를 포함하여 상기 에스테르화 반응을 2회 또는 그 이상 실시할 수 있다.
- [0173] 상기 에스테르화 반응을 2회 이상 실시하는 경우, 상기 에스테르화 반응을 1회 실시하는 경우에 비해 반응 안정성 및 반응 균일성을 향상시킬 수 있고, 목적하는 제 1 반복단위의 개수 및 제 2 반복단위의 개수의 비율을 조절할 수 있어 본 발명의 구현예에 따른 효과를 효율적으로 달성할 수 있는 이점이 있다.
- [0174] 상기 1차 에스테르화 반응 및 상기 2차 에스테르화 반응은 각각 250℃ 이하에서 0.5시간 내지 5시간 동안 수행될 수 있다. 구체적으로, 상기 1차 에스테르화 반응 및 상기 2차 에스테르화 반응은 각각 180℃ 내지 250℃, 185℃ 내지 240℃ 또는 200℃ 내지 240℃에서 부산물인 물이 이론적으로 95%에 도달할 때까지 상압에서 수행될 수 있다. 예를 들어, 상기 1차 에스테르화 반응 및 상기 2차 에스테르화 반응은 각각 0.5시간 내지 4.5시간, 0.5시간 내지 3.5시간 또는 1시간 내지 3시간 동안 수행될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0175] 상기 예비 중합체의 수평균분자량은 500 내지 10,000g/mol일 수 있다. 예를 들어, 상기 예비 중합체의 수평균분자량은 500 내지 8,500g/mol, 500 내지 7,000g/mol, 1,000 내지 6,000g/mol, 또는 2,500 내지 5,500g/mol일 수 있다. 상기 예비 중합체의 수평균분자량이 상기 범위를 만족함으로써, 축중합 반응에서 중합체의 분자량을 효율적으로 증가시킬 수 있어 강도 특성을 더욱 향상시킬 수 있다.
- [0176] 상기 수평균분자량은 겔투과크로마토그래피(GPC)를 사용하여 측정할 수 있다. 구체적으로, 겔투과크로마토그래피

피에 의해서 나온 데이터는 Mn, Mw, Mp 등 여러 가지 항목이 있으나, 이 중 수평균분자량(Mn)을 기준으로 하여 분자량을 측정할 수 있다.

- [0177] 상기 지방족 디카르복실산 성분은 아디프산, 숙신산, 세바신산, 또는 이의 유도체를 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 지방족 디카르복실산 성분은 아디프산 또는 숙신산을 포함할 수 있다.
- [0178] 또한, 상기 지방족 디카르복실산 성분은 상기 디카르복실산 성분 총 몰수를 기준으로 40몰% 내지 60몰%, 42몰% 내지 58몰%, 42몰% 내지 56몰%, 43몰% 내지 56몰%, 45몰% 내지 56몰%, 47몰% 내지 56몰%, 48몰% 내지 54몰%, 48몰% 내지 52몰%, 또는 48몰% 내지 50몰%의 양으로 사용될 수 있다.
- [0179] 상기 지방족 디카르복실산의 함량을 상기 범위로 제어하는 경우, 생분해성 폴리에스테르 수지의 생산성, 가공성 및 성형성을 동시에 향상시킬 수 있고, 이를 이용하여 제조된 생분해성 폴리에스테르 시트, 필름 또는 성형품의 물성, 생분해성 및 수분해성을 향상시킬 수 있다.
- [0180] 특히, 상기 지방족 디카르복실산 성분은 선형(linear) 사슬로 이루어짐으로써 생분해성 폴리에스테르 수지의 점착 특성에 영향을 줄 수 있다.
- [0181] 구체적으로, 상기 지방족 디카르복실산 성분의 함량이 너무 많으면, 생분해성 폴리에스테르 수지의 점착 특성이 증가하여 가공적성이 저하될 수 있다.
- [0182] 상기 제 2 단계에서, 상기 에스테르화 반응 시점, 예컨대 1차 및 2차 에스테르화 반응 시키는 경우, 1차 에스테르화 반응 시점, 2차 에스테르화 반응 시점, 또는 이들 둘 다에 나노 셀룰로오스를 더 첨가할 수 있다.
- [0183] 구체적으로, 에스테르화 반응을 1회 실시하는 경우, 에스테르화 반응 시점, 예컨대 지방족 디카르복실산, 또는 디올 및 지방족 디카르복실산 투입 시점에 나노 셀룰로오스를 더 첨가할 수 있다.
- [0184] 또한, 상기 에스테르화 반응을 2회 이상 실시하는 경우, 1차 에스테르화 반응 시점, 2차 에스테르화 반응 시점, 또는 이들 둘다에 나노 셀룰로오스를 첨가할 수 있다. 예컨대 상기 나노 셀룰로오스는 2차 에스테르화 반응 시점, 즉 지방족 디카르복실산, 또는 디올 및 지방족 디카르복실산 투입 시점이나 에스테르화 반응 초기에 첨가할 수 있다. 이경우 나노셀룰로오스 분산에 효율적일 수 있다. 특히, 상기 나노 셀룰로오스 첨가에 의해 생분해성 폴리에스테르 수지의 강도 등의 물성, 및 열적 특성면에서 바람직하며, 생분해성 폴리에스테르 시트, 필름 또는 성형품의 강도 등의 물성 및 생분해성도 향상시킬 수 있다.
- [0185] 상기 나노 셀룰로오스는 셀룰로오스 나노크리스탈, 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 및 사이클로헥실 셀룰로오스로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.
- [0186] 상기 나노 셀룰로오스의 직경은 1nm 내지 200nm일 수 있다. 예를 들어, 상기 나노 셀룰로오스의 직경은 1nm 내지 150nm, 1nm 내지 120nm, 1nm 내지 100nm, 1nm 내지 95nm, 5nm 내지 90nm, 10nm 내지 80nm, 1nm 내지 50nm, 5nm 내지 45nm, 10nm 내지 60nm, 1nm 내지 10nm, 10nm 내지 30nm 또는 15nm 내지 50nm일 수 있다.
- [0187] 또한, 상기 나노 셀룰로오스의 길이는 5nm 내지 10 μ m일 수 있다. 예를 들어, 상기 나노 셀룰로오스의 길이는 5nm 내지 1 μ m, 10nm 내지 150nm, 20nm 내지 300nm, 200nm 내지 500nm, 100nm 내지 10 μ m, 500nm 내지 5 μ m, 300nm 내지 1 μ m, 1 μ m 내지 10 μ m일 수 있다.
- [0188] 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.
- [0189] 또한, 상기 나노 셀룰로오스는 비드밀 전처리되거나, 초음파 전처리된 것일 수 있다. 구체적으로, 상기 나노 셀룰로오스는 수분산된 나노 셀룰로오스가 비드밀 전처리되거나, 초음파 전처리된 것일 수 있다.
- [0190] 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.
- [0191] 상기 비드밀 전처리는 지르코늄, 지르콘, 지르코니아, 석영 및 산화 알루미늄으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 비드를 사용하여 수행될 수 있다.

- [0192] 구체적으로, 상기 비드밀 전처리는 0.3 mm 내지 1 mm의 직경을 갖는 비드를 사용하여 수행될 수 있다. 예를 들어, 상기 비드의 직경은 0.3 mm 내지 0.9 mm, 0.4 mm 내지 0.8 mm, 0.45 mm 내지 0.7 mm 또는 0.45 mm 내지 0.6 mm일 수 있다. 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.
- [0193] 또한, 상기 비드밀 전처리는 나노 셀룰로오스의 비중보다 높은 비드를 사용하는 것이 충분한 에너지를 전달할 수 있는 점에서 바람직하다. 예를 들어, 상기 비드는 수분산된 나노셀룰로오스보다 비중이 높은 지르코늄, 지르콘, 지르코니아, 석영 및 산화 알루미늄으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있으며, 상기 수분산된 나노셀룰로오스에 비하여 4배 이상 비중이 높은 지르코늄 비드가 바람직하나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0194] 또한, 상기 초음파 전처리는 20 kHz의 초음파(ultrasound)를 용액 속으로 방출시켜 발생하는 파동으로 나노 입자를 물리적으로 폐쇄 또는 분쇄시키는 방법이다.
- [0195] 상기 초음파 전처리는 30,000 J 이하의 에너지량으로 30분 미만의 시간 동안 수행될 수 있다. 예를 들어, 상기 초음파 전처리는 25,000 J 이하 또는 22,000 J 이하의 에너지량으로 25분 이하, 20분 이하 또는 18분 이하의 시간 동안 수행될 수 있다. 에너지량 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.
- [0196] 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.
- [0197] 구현예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지의 다분산지수(polydispersity index, PDI)는 2.0 미만이다. 예를 들어, 상기 생분해성 폴리에스테르 수지의 다분산지수는 2.0 미만, 1.95 이하, 또는 1.9 이하일 수 있다.
- [0198] 다분산지수가 상기 범위로 조절됨으로써, 내열성을 더욱 향상시킬 수 있다. 구체적으로, 다분산지수가 상기 범위를 초과하는 경우, 상기 생분해성 폴리에스테르 수지의 내열성이 저하될 수 있다. 따라서, 상기 생분해성 폴리에스테르 수지를 이용하여 필름과 같은 성형품을 제조하는 공정에서 고분자 열화의 발생률이 증가하여 가공성 및 생산성이 낮아질 수 있다.
- [0199] 상기 다분산지수는 하기 식 A에 따라 계산될 수 있다.
- [0200] [식 A]
- $$\text{다분산지수 (PDI)} = \frac{M_w}{M_n}$$
- [0201]
- [0202] 상기 식 A에서,
- [0203] M_w 는 수지의 중량평균분자량(g/mol)이고, M_n 은 수지의 수평균분자량(g/mol)이다.
- [0204] 또한, 상기 나노 셀룰로오스의 함량은 디올, 방향족 디카르복실산, 및 지방족 디카르복실산의 총 중량을 기준으로 예컨대 3,000ppm 이하, 예컨대 2,500ppm 이하, 예컨대 2,000ppm 이하, 1,800ppm 이하, 1,500ppm 이하, 1,000ppm 이하, 900ppm 이하, 800ppm 이하, 700ppm 이하, 600ppm 이하, 500ppm 이하, 또는 400ppm 이하의 양일 수 있고, 예컨대 100ppm 이상, 150ppm 이상, 200ppm 이상, 250ppm 이상, 300ppm 이상, 400ppm 이상, 500ppm 이상, 600ppm 이상, 800ppm 이상, 또는 1,000ppm 이상의 양일 수 있다. 상기 나노 셀룰로오스의 함량이 상기 범위를 만족함으로써, 생분해성 및 강도 등의 물성을 더욱 향상시킬 수 있다.
- [0205] 상기 제 2 단계의 에스테르화 반응 전에 상기 슬러리에 티타늄계 촉매 또는 게르마늄계 촉매를 더 첨가할 수 있다.
- [0206] 구체적으로, 에스테르화 반응을 1회 실시하는 경우, 상기 슬러리에 티타늄계 촉매 또는 게르마늄계 촉매를 더 첨가할 수 있다.
- [0207] 또한, 상기 에스테르화 반응을 2회 이상 실시하는 경우, 각 에스테르화 반응 전에 상기 슬러리, 상기 슬러리를 1차 에스테르화 반응시킨 반응 생성물, 또는 이들 둘 다에 티타늄계 촉매 또는 게르마늄계 촉매를 더 첨가할 수

있다.

- [0208] 구체적으로, 상기 생분해성 폴리에스테르 수지는 티타늄이소프로폭사이드, 삼산화안티몬, 디부틸틴옥사이드, 테트라프로필티타네이트, 테트라부틸티타네이트, 테트라이소프로필티타네이트, 안티모니아세테이트, 칼슘아세테이트 및 마그네슘아세테이트로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 티타늄계 촉매, 또는 게르마늄옥사이드, 게르마늄메톡사이드, 게르마늄에톡사이드, 테트라메틸게르마늄, 테트라에틸게르마늄 및 게르마늄실과이드로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 게르마늄계 촉매를 포함할 수 있다.
- [0209] 또한, 상기 촉매의 함량은 디올, 방향족 디카르복실산, 및 지방족 디카르복실산의 총 중량을 기준으로 100ppm 내지 1,000ppm일 수 있다. 예를 들어, 100ppm 내지 800ppm, 150ppm 내지 700ppm, 200ppm 내지 600ppm 또는 250ppm 내지 550ppm의 티타늄계 촉매 또는 게르마늄계 촉매를 포함할 수 있다. 촉매의 함량이 상기 범위를 만족함으로써, 가공적성을 더욱 향상시킬 수 있다.
- [0210] 상기 제 2 단계의 에스테르화 반응 중에, 에스테르 반응 종료 시, 또는 이들 둘 다에 인계 안정제를 더 첨가할 수 있다.
- [0211] 구체적으로, 에스테르화 반응을 1회 실시하는 경우, 에스테르화 반응 중에, 에스테르 반응 종료 시, 또는 이들 둘 다에 인계 안정제를 더 첨가할 수 있다.
- [0212] 또한, 상기 에스테르화 반응을 2회 이상 실시하는 경우, 1차 에스테르화 반응 중, 2차 에스테르화 반응 중 또는 둘 다에, 또는 1차 에스테르화 반응 종료 시, 2차 에스테르화 반응 종료 시에 인계 안정제를 더 첨가할 수 있다.
- [0213] 구체적으로, 상기 생분해성 폴리에스테르 수지는 테트라에틸렌펜타아민 등의 아민계 고온 열안정제, 인산, 아인산, 폴리인산, 트리메틸포스페이트, 트리에틸포스페이트, 트리에틸포스포노아세테이트, 트리메틸포스핀 및 트리페닐포스핀으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 인계 안정제를 더 포함할 수 있다.
- [0214] 상기 인계 안정제의 함량은 디올, 방향족 디카르복실산, 및 지방족 디카르복실산의 총 중량을 기준으로 3,000ppm 이하일 수 있다. 구체적으로 상기 인계 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 1,000ppm일 수 있다. 상기 인계 안정제의 함량이 상기 범위를 만족함으로써, 반응 과정 중 고온에 의한 폴리머의 열화를 제어할 수 있어 폴리머의 말단기를 줄이고, 컬러(color)를 개선시킬 수 있다.
- [0215] 상기 제 2 단계의 에스테르화 반응 종료 후 실리카, 칼륨 또는 마그네슘과 같은 첨가제, 및 코발트아세테이트와 같은 색보정제로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 추가로 더 첨가할 수 있다. 즉 에스테르화 반응 종료 후 상기 첨가제 및/또는 색보정제를 넣고 안정화시킨 후 축중합 반응을 진행할 수 있다.
- [0216] 도 1을 다시 참조하면, 상기 생분해성 폴리에스테르 수지의 제조방법(S100)은 상기 예비 중합체를 축중합 반응시키는 제 3 단계(S130)를 포함한다.
- [0217] 상기 축중합 반응은 180℃ 내지 280℃ 및 1.0 torr 이하에서 1시간 내지 5시간 동안 수행될 수 있다. 예를 들어, 상기 축중합 반응은 190℃ 내지 270℃, 210℃ 내지 260℃ 또는 230℃ 내지 255℃에서 수행될 수 있고, 0.9 torr 이하, 0.7 torr 이하, 0.2 torr 내지 1.0 torr, 0.3 torr 내지 0.9 torr 또는 0.4 torr 내지 0.6 torr에서 수행될 수 있으며, 1.5시간 내지 5시간, 2시간 내지 5시간 또는 2.5시간 내지 4.5시간 동안 수행될 수 있다.
- [0218] 또한, 상기 축중합 반응 전에 상기 예비 중합체에 티타늄계 촉매 또는 게르마늄계 촉매를 더 첨가할 수 있다. 또한, 상기 축중합 반응 전에 상기 예비 중합체에 실리카, 칼륨 또는 마그네슘과 같은 첨가제; 트리메틸포스페이트, 트리페닐포스페이트, 트리메틸포스핀, 인산, 아인산, 또는 테트라에틸렌펜타아민 등의 아민계 안정화제; 및 안티모니트리옥사이드, 삼산화안티몬 또는 테트라부틸티타네이트와 같은 중합 촉매로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 추가로 투입할 수 있다.
- [0219] 상기 중합체의 수평균분자량은 40,000g/mol 이상일 수 있다. 예를 들어, 상기 중합체의 수평균분자량은 43,000g/mol 이상, 45,000g/mol 이상 또는 50,000g/mol 내지 70,000g/mol일 수 있다. 상기 중합체의 수평균분자량이 상기 범위를 만족함으로써, 물성 및 가공성을 더욱 향상시킬 수 있다.
- [0221] 이후, 상기 중합체로부터 펠렛(pellet)을 제조할 수 있다.
- [0222] 구체적으로, 상기 중합체를 15℃ 이하, 10℃ 이하 또는 6℃ 이하로 냉각한 후, 상기 냉각된 중합체를 커팅하여

펠렛을 제조할 수 있다.

- [0223] 상기 커팅 단계는 당업계에서 사용되는 펠렛 커팅기라면 제한 없이 사용하여 수행될 수 있으며, 펠렛은 다양한 형태를 가질 수 있다. 상기 펠렛의 커팅 방법으로는 언더워터(underwater) 커팅법, 또는 스트랜드(strand) 커팅을 법을 포함할 수 있다.
- [0225] **생분해성 폴리에스테르 시트**
- [0226] 한편, 본 발명은 일 구현예에서, 상기 생분해성 폴리에스테르 수지를 이용하여 생분해성 폴리에스테르 시트를 얻을 수 있다.
- [0227] 예를 들어, 상기 생분해성 폴리에스테르 시트는 상기 생분해성 폴리에스테르 수지 또는 폴리에스테르 수지 펠렛을 이용하여 제조될 수 있다.
- [0228] 구체적으로, 상기 제조한 폴리에스테르 수지를 예컨대, 스테인리스강(SUS) 틀에 넣고, 핫 프레스(Hot Press)를 이용하여 약 150 내지 300℃에서, 5 내지 20Mpa의 압력 하에 1분 내지 30분간 유지한 후, 탈착하고, 바로 18℃ 내지 25℃ 물에서 약 10초 내지 5분 동안 냉각하여 생분해성 폴리에스테르 시트를 제조할 수 있다.
- [0230] **생분해성 폴리에스테르 필름**
- [0231] 본 발명은 일 구현예에서, 생분해성 폴리에스테르 수지를 포함하고, 상기 생분해성 폴리에스테르 수지는, 디올 잔기 및 방향족 디카르복실산의 잔기를 포함하는 제 1 반복단위, 및 디올 잔기 및 지방족 디카르복실산의 잔기를 포함하는 제 2 반복단위를 포함하는 생분해성 폴리에스테르 수지로서, 상기 디올 잔기는 1,4-부탄디올, 또는 이의 유도체의 잔기를 포함하고, 상기 방향족 디카르복실산 잔기는 테레프탈산, 디메틸테레프탈레이트, 또는 이의 유도체의 잔기를 포함하고, 상기 지방족 디카르복실산 잔기는 아디프산, 숙신산, 세바신산, 또는 이의 유도체의 잔기를 포함하며, 상기 제 1 반복단위의 개수(X) 및 상기 제 2 반복단위의 개수(Y)의 비(X/Y)가 0.6 내지 1.8이며, 상기 식 1로 표시되는 연질 지수(SI)가 90 내지 130인, 생분해성 폴리에스테르 필름을 제공할 수 있다.
- [0232] 상기 생분해성 폴리에스테르 필름의 두께는 5 μ m 내지 200 μ m일 수 있다. 예를 들어, 상기 생분해성 폴리에스테르 필름의 두께는 5 μ m 내지 180 μ m, 5 μ m 내지 160 μ m, 10 μ m 내지 150 μ m, 15 μ m 내지 130 μ m, 20 μ m 내지 100 μ m, 25 μ m 내지 80 μ m 또는 25 μ m 내지 60 μ m일 수 있다.
- [0233] 상기 생분해성 폴리에스테르 필름의 인장강도, 신율, 정마찰계수, 및 인열강도 등의 물성은 상기 생분해성 폴리에스테르 수지에서 언급된 범위로 만족할 수 있다.
- [0234] 상기 생분해성 폴리에스테르 필름은 상기 생분해성 폴리에스테르 수지 또는 폴리에스테르 수지 펠렛을 이용하여 제조할 수 있다.
- [0235] 구체적으로, 상기 생분해성 폴리에스테르 필름의 제조방법은 디올 성분 및 방향족 디카르복실산을 혼합하고 전처리하여 슬러리를 얻는 제 1 단계; 상기 슬러리 및 지방족 디카르복실산을 포함하는 혼합물; 또는 상기 슬러리를 에스테르화 반응시킨 반응 생성물 및 지방족 디카르복실산을 포함하는 혼합물을 이용하여 적어도 1회 이상 에스테르화 반응시켜 예비 중합체를 얻는 제 2 단계; 상기 예비 중합체를 축중합 반응시켜 중합체를 얻는 제 3 단계; 상기 중합체로부터 펠렛(pellet)을 제조하는 제 4 단계; 및 상기 펠렛을 건조 및 용융압출하는 제 5 단계;를 포함할 수 있다.
- [0236] 상기 제 1 단계 내지 제 4 단계는 상술한 바와 같다.
- [0237] 상기 제 5 단계에서, 상기 건조는 60℃ 내지 100℃에서 2시간 내지 12시간 동안 수행될 수 있다. 구체적으로, 상기 건조는 65℃ 내지 95℃, 70℃ 내지 90℃ 또는 75℃ 내지 85℃에서 3시간 내지 12시간 또는 4시간 내지 10시간 동안 수행될 수 있다. 펠렛의 건조 공정 조건이 상기 범위를 만족함으로써, 제조되는 생분해성 폴리에스테르 필름, 또는 성형품의 품질을 더욱 향상시킬 수 있다.
- [0238] 상기 건조 후, 수분율은 500ppm 이하, 400ppm 이하, 350ppm 이하, 또는 300ppm 이하일 수 있다.
- [0239] 상기 제 5 단계에서, 상기 용융압출은 270℃ 이하의 온도에서 수행될 수 있다. 예를 들어, 상기 용융압출은 265℃ 이하, 260℃ 이하, 255℃ 이하, 150℃ 내지 270℃, 150℃ 내지 255℃ 또는 150℃ 내지 240℃의 온도에서 수행될 수 있다. 상기 용융압출은 블로운 필름(blown film) 공정으로 수행될 수 있다.
- [0240] 본 발명의 구현예에 따르면, 상기 생분해성 폴리에스테르 필름은 상기 생분해성 폴리에스테르 수지의 특정 구조

및 특정 물성 범위를 만족함으로써, 상기 생분해성 폴리에스테르 필름 제조 시 무기물 및 기타 첨가제를 통상적으로 사용하는 양보다 적은 양으로 첨가하여도 우수한 물성 및 생분해성과 수분해성을 구현할 수 있다.

[0241] 예컨대, 상기 생분해성 폴리에스테르 필름 제조 시 상기 무기물을 통상적으로 첨가하는 양, 예컨대 약 20중량% 보다 적은 양으로 첨가하면서 동등 이상의 물성을 구현할 수 있다.

[0242] 또한, 상기 생분해성 폴리에스테르 필름 제조 시 무기물 및 기타 첨가제를 첨가하지 않고도 동등 이상의 물성 및 생분해성과 수분해성을 구현할 수 있다.

[0244] **생분해성 폴리에스테르 성형품**

[0245] 본 발명은 일 구현예에서, 상기 생분해성 폴리에스테르 수지를 이용하여 생분해성 폴리에스테르 성형품을 제조할 수 있다.

[0246] 구체적으로, 상기 성형품은 상기 생분해성 폴리에스테르 수지를 압출, 사출 등 당업계에 공지된 방법으로 성형하여 제조될 수 있으며, 상기 성형품은 사출 성형품, 압출 성형품, 박막 성형품 또는 블로우 성형품일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0247] 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 있으며, 도시락 등과 같은 식품 포장용 용기로 이용될 수 있는 용기 형태일 수 있다. 또한, 상기 성형품은 일회용 빨대, 수저(숟가락), 식판, 포크 등의 다양한 형태의 성형품일 수도 있다.

[0248] 특히, 상기 성형품은 강도 및 가공성은 물론, 특히 내가수분해성과 같은 내구성을 향상시킬 수 있는 상기 생분해성 폴리에스테르 수지로부터 형성될 수 있으므로, 저온에서 보관 및 운송되는 제품의 포장재, 내구성을 요하는 자동차용 내장재, 또는 우수한 내구성 및 신율을 요하는 쓰레기 봉투, 멀칭 필름 및 일회용 제품에 적용시 우수한 특성을 발휘할 수 있다.

[0250] 상기 내용을 하기 실시예에 의하여 더욱 상세하게 설명한다. 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐, 실시예의 범위가 이들만으로 한정되는 것은 아니다.

[0252] <실시예>

[0253] 실시예 1

[0254] **생분해성 폴리에스테르 수지의 제조**

[0255] **제 1 단계: 전처리하여 슬러리를 얻는 단계**

[0256] 1,4-부탄디올(1,4-BDO) 및 테레프탈산(TPA)의 몰비(1,4-BDO:TPA) 1:1로 혼합하고 무촉매 상태에서 슬러리 탱크(슬러리 탱크의 최하부는 앵커(anchor) 타입, 교반기(agitator)까지의 높이 30mm, 3개의 회전 날개가 구비됨)에 투입하였다. 이때, 상기 테레프탈산(TPA)의 D50은 50 μ m이고, 상기 테레프탈산(TPA)의 D50에 대한 표준편차(SD)는 40이었다.

[0257] 그 다음, 상기 혼합물을 70℃에서 150rpm으로 30분 동안 교반하여 전처리 하였고, 상분리 없이 슬러리를 얻었다.

[0258] **제 2 단계: 예비 중합체를 얻는 단계**

[0259] 상기 제 1 단계에서 얻은 슬러리를 공급 라인을 통해 반응기에 투입하고, 여기에 티타늄계 촉매인 테트라부틸티타네이트(Dupont, Tyzor TnBT 제품) 200ppm을 투입한 후, 230℃ 및 상압에서 부산물인 물의 95% 배출될 때까지 약 2시간 동안 1차 에스테르화 반응을 진행하였다.

[0260] 상기 반응 생성물에 디올 성분 총 몰수를 기준으로 1,4-부탄디올(1,4-BDO) 48몰%, 디카르복실산 성분 총 몰수를 기준으로 아디프산(AA) 48몰%, 및 티타늄계 촉매인 테트라부틸티타네이트(Dupont, Tyzor TnBT 제품)를, 디올, 방향족 디카르복실산 및 지방족 디카르복실산의 총 중량을 기준으로 150ppm 투입한 후, 210℃ 및 상압에서 부산물인 물의 95% 배출될 때까지 약 2시간 동안 2차 에스테르화 반응을 진행하여 5,000g/mol의 수평균 분자량을 갖는 예비 중합체를 제조하였다.

[0261] **제 3 단계: 축중합 반응시키는 단계**

[0262] 상기 제 2 단계에서 얻은 예비 중합체에 디올, 방향족 디카르복실산 및 지방족 디카르복실산의 총 중량을 기준으로 티타늄계 촉매인 테트라부틸티타네이트(Dupont, Tyzor TnBT 제품) 150ppm 및 트리에틸포스페이트 안정제 500ppm을 넣고 약 10분 동안 안정화시켰다. 이후, 상기 반응 혼합물을 250℃로 승온한 후, 0.5 torr에서 4시간 동안 축중합 반응을 하여 50,000g/mol의 수평균분자량을 갖는 중합체를 제조하였다. 이를 5℃로 냉각한 후, 펠렛 커팅기로 커팅하여 생분해성 폴리에스테르 수지 펠렛을 얻었다.

[0264] **생분해성 폴리에스테르 시트의 제조**

[0265] 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.

[0267] **생분해성 폴리에스테르 필름의 제조**

[0268] 상기 생분해성 폴리에스테르 수지 펠렛을 80℃에 5시간 동안 건조한 후, 블로운 필름 압출기(Blown Film Extrusion Line, 제조사: 유진 엔지니어링)를 이용하여 160℃에서 용융압출하여 두께가 50 μ m인 생분해성 폴리에스테르 필름을 제조하였다.

[0270] **실시예 2**

[0271] 하기 표 1에 나타난 바와 같이 1,4-부탄디올(1,4-BDO), 테레프탈산(TPA) 및 아디프산(AA)의 양을 변경하고, 상기 테레프탈산(TPA)의 D50에 대한 표준편차(SD)가 70인 TPA를 사용하고, 1,4-부탄디올(1,4-BDO) 및 아디프산(AA) 첨가 시 교반기(agitator) 2,000rpm으로 15분동안 처리한 셀룰로오스 나노크리스탈(cellulose nanocrystal, CNC)(입경 190nm) 2,000 ppm을 추가로 투입하고 한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 생분해성 폴리에스테르 수지, 생분해성 폴리에스테르 시트, 및 생분해성 폴리에스테르 필름을 제조하였다.

[0273] **실시예 3**

[0274] 하기 표 1에 나타난 바와 같이, 테레프탈산(TPA) 대신 디메틸테레프탈레이트(DMT)를 사용하고, 각 원료 함량을 변경한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하여 생분해성 폴리에스테르 수지, 생분해성 폴리에스테르 시트, 및 생분해성 폴리에스테르 필름을 제조하였다.

[0276] **실시예 4**

[0277] **제 1 단계: 전처리하여 슬러리를 얻는 단계**

[0278] 디올 성분 총 몰수를 기준으로 1,4-부탄디올(1,4-BDO) 54 몰% 및 디카르복실산 성분 총 몰수를 기준으로 테레프탈산(TPA)를 54몰%로 혼합하고 무촉매 상태에서 슬러리 탱크(슬러리 탱크의 최하부는 앵커(anchor) 타입, 교반기(agitator)까지의 높이 15mm, 2개의 회전 날개가 구비됨)에 투입하였다. 상기 테레프탈산(TPA)의 D50은 100 μ m 이고, 상기 테레프탈산(TPA)의 D50에 대한 표준편차(SD)는 50이었다.

[0279] 그 다음, 상기 혼합물을 80℃에서 180rpm으로 15분 동안 교반하여 전처리 하였고, 상분리 없이 슬러리를 얻었다.

[0280] **제 2 단계: 예비 중합체를 얻는 단계**

[0281] 상기 제 1 단계에서 얻은 슬러리, 디올 성분 총 몰수를 기준으로 1,4-부탄디올(1,4-BDO) 46몰%, 및 디카르복실산 성분 총 몰수를 기준으로 아디프산(AA) 46몰%를 공급 라인을 통해 반응기에 투입하고, 여기에 티타늄계 촉매인 테트라부틸티타네이트(Dupont, Tyzor TnBT 제품)를 디올, 방향족 디카르복실산 및 지방족 디카르복실산의 총 중량을 기준으로 300ppm을 투입한 후, 230℃ 및 상압에서 부산물인 물의 95% 배출될 때까지 약 3시간 동안 에스테르화 반응을 진행하여 약 4,000g/mol의 수평균 분자량을 갖는 예비 중합체를 제조하였다.

[0282] **제 3 단계: 축중합 반응시키는 단계**

[0283] 상기 제 2 단계에서 얻은 예비 중합체에 티타늄계 촉매인 테트라부틸티타네이트(Dupont, Tyzor TnBT 제품)를 디올, 방향족 디카르복실산 및 지방족 디카르복실산의 총 중량을 기준으로 150ppm 넣고, 이를 255℃로 승온한 후,

0.5 torr에서 4시간 동안 축중합 반응을 수행하여 약 55,000g/mol의 수평균분자량을 갖는 중합체를 제조하였다. 이를 5°C로 냉각한 후, 펠렛 커팅기로 커팅하여 생분해성 폴리에스테르 수지 펠렛을 얻었다.

[0285] **생분해성 폴리에스테르 시트 및 필름의 제조**

[0286] 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 생분해성 폴리에스테르 시트 및 필름을 제조하였다.

[0288] **실시예 5**

[0289] 하기 표 1에 나타난 바와 같이, 1,4-부탄디올(1,4-BDO), 테레프탈산(TPA) 및 아디프산(AA)의 양을 변경하고, 실시예 4의 제 2 단계에서 추가로 교반기(agitator) 2,000rpm으로 15분동안 처리한 셀룰로오스 나노크리스탈(cellulose nanocrystal, CNC)(입경 190nm) 1,000ppm을 추가로 투입하고, 제 3 단계에서 티타늄계 촉매인 테트라부틸티타네이트(Dupont, Tyzor TnBT 제품)를 더올, 방향족 디카르복실산 및 지방족 디카르복실산의 총 중량을 기준으로 200ppm를 넣고, 이를 240°C로 승온한 것을 제외하고는, 실시예 4와 동일한 방법으로 수행하여, 약 58,000g/mol의 수평균분자량을 갖는 생분해성 폴리에스테르 수지, 생분해성 폴리에스테르 시트, 및 생분해성 폴리에스테르 필름을 제조하였다.

[0291] **실시예 6**

[0292] 하기 표 1에 나타난 바와 같이 1,4-부탄디올(1,4-BDO), 테레프탈산(TPA) 및 아디프산(AA)의 양을 변경하고, 상기 테레프탈산(TPA)의 D50에 대한 표준편차(SD)가 20인 TPA를 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 생분해성 폴리에스테르 수지, 생분해성 폴리에스테르 시트, 및 생분해성 폴리에스테르 필름을 제조하였다.

[0294] **실시예 7**

[0295] 하기 표 1에 나타난 바와 같이 1,4-부탄디올(1,4-BDO) 및 아디프산(AA) 첨가 시 교반기(agitator) 2,000rpm으로 15분동안 처리한 셀룰로오스 나노크리스탈(cellulose nanocrystal, CNC)(입경 190nm) 600ppm을 추가로 투입하고 한 것을 제외하고는, 상기 실시예 6과 동일하게 수행하여 생분해성 폴리에스테르 수지, 생분해성 폴리에스테르 시트, 및 생분해성 폴리에스테르 필름을 제조하였다.

[0297] **비교예 1**

[0298] 하기 표 1에 나타난 바와 같이, 실시예 4의 제 1 단계(전처리 단계)를 수행하지 않고, 테레프탈산(TPA) 및 아디프산(AA)의 양을 변경하고, D50 및 표준편차(SD)가 다른 TPA를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 4와 동일한 방법으로 수행하여, 약 43,000g/mol의 수평균분자량을 갖는 생분해성 폴리에스테르 수지, 생분해성 폴리에스테르 시트, 및 생분해성 폴리에스테르 필름을 제조하였다.

[0300] **비교예 2**

[0301] 하기 표 1에 나타난 바와 같이, 테레프탈산(TPA) 및 아디프산(AA)의 양을 변경하고, D50 및 표준편차(SD)가 다른 TPA를 사용한 것을 제외하고는, 비교예 1과 동일한 방법으로 수행하여 약 43,000g/mol의 수평균분자량을 갖는 생분해성 폴리에스테르 수지를 제조하였다.

[0302] 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 생분해성 폴리에스테르 시트를 제조하였다.

[0303] 또한, 상기 생분해성 폴리에스테르 수지 및 탄산칼슘을 6:4으로 혼합하고, 블로운 필름 압출기(Blown Film Extrusion Line, 제조사: 유진 엔지니어링)를 이용하여 190°C에서 용융압출하여 두께가 50 μ m인 생분해성 폴리에스테르 필름을 제조하였다.

[0305] **비교예 3**

[0306] 하기 표 1에 나타난 바와 같이, 실시예 1의 제 1 단계(전처리 단계)를 수행하지 않고, 테레프탈산(TPA) 및 아디프산(AA)의 양을 변경하고, D50 및 표준편차(SD)가 다른 TPA를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하여, 약 30,000g/mol의 수평균분자량을 갖는 생분해성 폴리에스테르 수지, 생분해성 폴리에스테르 시트, 및 폴리에스테르 필름을 제조하였다.

[0308] **비교예 4**

[0309] 하기 표 1에 나타난 바와 같이, 테레프탈산(TPA) 및 아디프산(AA)의 양을 변경하고, D50 및 표준편차(SD)가 다른 TPA를 사용한 것을 제외하고는, 비교예 1과 동일한 방법으로 수행하여, 약 42,000g/mol의 수평균분자량을 갖

는 생분해성 폴리에스테르 수지, 생분해성 폴리에스테르 시트, 및 폴리에스테르 필름을 제조하였다.

표 1

구분	실시에 1	실시에 2	실시에 3	실시에 4	실시에 5	실시에 6	실시에 7	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4	
1,4-BDO(mol%)	52+48	50+50	44+56	54+46	50+50	58+42	58+42	100	100	100	100	
DMT 또는 TPA(mol%)	TPA 52	TPA 50	DMT 44	TPA 54	TPA 50	TPA 58	TPA 58	TPA 42	TPA 43	TPA 39	TPA 65	
아디프산(mol%)	48	50	56	46	50	42	42	58	57	61	35	
CNC(ppm)		2,000			1,000		600					
수지	제 1 반복단위 개수(X)	459	539	854	502	480	359	359	343	313	70	273
	제 2 반복단위 개수(Y)	460	585	1,064	464	521	260	260	511	446	130	147
	X/Y	0.998	0.921	0.803	1.082	0.921	1.380	1.380	0.671	0.702	0.538	1.857
평점	전처리 유무	○	○	○	○	○	○	○	X	X	X	X
	1차 에스테르화 반응	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	2차 에스테르화 반응	○	○	○	X	X	○	○	X	X	○	○
	DMT 또는 TPA 의 D50(μm)	50	50	100	100	150	50	50	550	150	400	400
	DMT 또는 TPA 의 SD	40	70	90	50	50	20	20	110	50	150	150

[0311]

[0312] **평가예**

[0313] **평가예 1: 평균 입경(D50) 및 표준편차**

[0314] **<방향족 디카르복실산의 평균 입경(D50) 및 표준편차>**

[0315] 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:

[0316] 사용환경

[0317] - 온도: 10 내지 35℃, 습도: 90% RH, 비응축(non-condensing) maximum

[0318] - 구간별 평균입도 분포인 D50 및 SD를 측정하였다.

[0319] 상기 표준편차는 분산의 제곱근을 의미하며, 소프트웨어를 이용하여 산출할 수 있다.

[0321] **<나노 셀룰로오스의 입경>**

[0322] 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 다분산지수(PdI)를 통해 도출된 피크(peak)의 값을 입경으로 측정하였다.

[0324] **평가예 2: 결정화 온도(Tc) 및 ΔHmc**

[0325] 시차주사열량계(Differential Scanning Calorimeter, DSC)를 사용하여 10℃/min의 속도로 40℃에서 180℃까지 승온한 후, 5분간 등온(isothermal)하여 1차 열이력 제거 과정을 수행하였고, 10℃/min의 속도로 180℃에서 -50℃까지 냉각시켜 5분간 등온하여 2차 냉각 과정을 수행하였다. 2차 냉각 과정에서 결정화 온도(Tc) 및 ΔHmc(J/g)를 확인하였다.

[0327] **평가예 3: Vicat A50(VST)**

[0328] ASTM D1525(ISO 306)에 의거하여 실시예 및 비교예에서 제조된 두께 5mm 및 폭 10mm의 생분해성 폴리에스테르 칩(시편)을 50℃/시간 및 10N의 하중에서 측정 시, 바늘의 끝부분이 상기 시편 1mm를 통과할 때의 온도(℃)를 측정하였다.

[0330] **평가예 4: 마찰계수**

[0331] 큐머시스 마찰계수 시험기(QM110CF)를 이용하여 실시예 또는 비교예에서 제조된 생분해성 폴리에스테르 시트 시편의 정마찰계수를 측정하였다.

[0332] ASTM D1894 근거에 의거하여 스테인리스강(SUS)과 실시예 또는 비교예에서 제조된 생분해성 폴리에스테르 시트

의 일면을 접촉시켜 미끄러질 때의 정마찰계수를 측정하였다.

[0334] **평가예 5: 인장강도 및 파단신율**

[0335] 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 인장강도(kgf/mm² =9.8Mpa) 및 파단신율(%)를 측정하였다.

[0337] **평가예 6: 인열강도**

[0338] KSM 6518-B 기준으로 실시예 또는 비교예에서 제조된 생분해성 폴리에스테르 시트를 재단하여 시편을 만든 후, 중앙에 2mm 노치를 준 후, 인스트론(INSTRON)사의 만능시험기(UTM, 모델명 4206-001)을 이용하여 측정하였고, 하기 식 6에 따라 인열강도를 계산하였다.

[0339] [식 6]

$$\text{인열강도(N/cm)} = \frac{\text{인열 될 때의 걸리는 힘(N)}}{\text{시편의 두께(cm)}}$$

[0340]

[0342] **평가예 7: 연질지수(SI) 및 성형지수(FI)**

[0343] 상기 평가예 2 및 3에서 측정된 Tc 및 VST의 값을 이용하여 하기 식 1로 표시되는 연질 지수(SI)를 계산하였다:

[0344] [식 1] 연질 지수(SI) = $\frac{Tc(^\circ\text{C})}{100} + VST(^\circ\text{C})$

[0345] 상기 식 1에서,

[0346] Tc 및 VST는 상기 생분해성 폴리에스테르 수치로부터 제조된 생분해성 폴리에스테르 필름 시편으로 측정된 단위를 제외한 수치로서,

[0347] Tc는 시차주사열량계(DSC)를 이용하여, 10°C/min의 속도로 40°C에서 180°C까지 승온한 후, 10°C의 속도로 -50°C까지 냉각시키는 과정에서 측정된 결정화 온도(°C)이고,

[0348] VST는 ASTM D1525에 의거하여, 두께 5mm 및 폭 10mm의 시편을 50°C/시간 및 10N의 하중에서 측정 시, 바늘의 끝부분이 상기 시편 1mm를 통과할 때의 온도(°C)이다.

[0350] 또한, 평가예 4 및 6에서 측정된 정마찰계수 및 인열강도의 값을 이용하여 하기 식 2로 표시되는 성형 지수(FI)를 계산하였다:

[0351] [식 2] 성형 지수(FI) = $\frac{TS}{FC}$

[0352] 상기 식 2에서,

[0353] TS 및 FC는 상기 생분해성 폴리에스테르 수치로부터 제조된 생분해성 폴리에스테르 시트 시편으로 측정된 단위를 제외한 수치로서,

[0354] TS는 KSM 6518-B에 의거하여 시편을 만든 후, 상기 시편을 만능시험기(UTM)를 이용하여 측정된 인열강도(N/cm)이고,

[0355] FC는 ASTM D1894에 의거하여, 스테인리스강(SUS)과 시편의 일면을 접촉시켜 측정된 정마찰계수이다.

[0357] **평가예 8: 저장 탄성률, 손실 탄성률, 손실 탄젠트(tan δ)**

[0358] 동적 점탄성 시험기인 Rheometrics Dynamic Spectrometer(RDS, TA Instrument 사, Discovery HR 30)를 이용하여, 실시예 및 비교예에서 제조된 생분해성 폴리에스테르 시트 시편의 저장 탄성률(storage modulus) 및 손실 탄성률(loss modulus)를 각각 측정하였다.

[0359] 또한, 상기 저장 탄성률(storage modulus) 및 손실 탄성률(loss modulus)의 값을 이용하여 하기 식 3으로 표시되는 손실 탄젠트(tan δ)를 계산하였다:

[0360] [식 3]

[0361] 손실 탄젠트($\tan \delta$) = $\frac{G''}{G'}$

[0362] 상기 식 3에서,

[0363] G'는 동적 점탄성 측정에서 240℃ 및 진동수 5rad/s에서의 상기 생분해성 폴리에스테르 수지로부터 제조된 생분해성 폴리에스테르 시트의 저장 탄성률(storage modulus)이고,

[0364] G''는 동적 점탄성 측정에서 240℃ 및 진동수 5rad/s에서의 상기 생분해성 폴리에스테르 수지로부터 제조된 생분해성 폴리에스테르 시트의 손실 탄성률(loss modulus)이다.

[0366] **평가예 9: 수분해도 감소율**

[0367] 실시예 및 비교예에서 제조된 생분해성 폴리에스테르 시트를 80℃의 물(100% R.H)에 침지한 후, 수분해도 가속화 테스트를 실시하였다.

[0368] 구체적으로 탈이온수(DI Water) 500mL에 실시예 및 비교예의 폴리에스테르 시트를 5g을 넣은 후, 물이 증발하지 않도록 마개로 차단하고 컨벡션(열풍) 오븐 80℃에서 수분해 가속화 테스트를 실시하였다. 생분해성 폴리에스테르 시트의 습도 환경은 물에 침지하기 때문에 100% R.H에서 진행하는 것과 동일하다.

[0369] 겔 투과 크로마토그래피(GPC)를 사용하여 하기 식 4로 표시되는 초기 수평균 분자량 대비 3개월 후 생분해성 폴리에스테르 시트의 수평균 분자량을 비교하였다.

[0370] [식 4]

[0371] 수분해도 감소율(%) = $\frac{Mn_A - Mn_B}{Mn_A} \times 100$

[0372] 상기 식 4에서,

[0373] Mn_A 및 Mn_B는 상기 생분해성 폴리에스테르 수지로부터 제조된 생분해성 폴리에스테르 시트를 물에 침지하여 열풍 오븐 80℃에서 수분해 가속화 실시한 후 겔 투과 크로마토그래피(GPC)를 사용하여 측정된 상기 생분해성 폴리에스테르 시트의 수평균 분자량으로서,

[0374] Mn_A는 상기 생분해성 폴리에스테르 시트의 초기 수평균 분자량이고,

[0375] Mn_B는 수분해 가속화 실시 3개월 후 상기 생분해성 폴리에스테르 시트의 수평균 분자량이다.

[0377] **평가예 10: 생분해도**

[0378] 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 시편을 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 식 5에 따라 생분해도를 계산하였다.

[0379] [식 5]

[0380] 생분해도(%) = $\frac{(\text{시험용기에서의 CO}_2 \text{ 발생량}) - (\text{접종원용기에서의 CO}_2 \text{ 발생량})}{(\text{시험용기에서의 이론적인 CO}_2 \text{ 발생량})} \times 100$

[0382] **평가예 11: 블로운 성형성 및 점착 특성**

[0383] 블로운 기계에서 160℃의 온도에서, 아래에서 공기를 불어 버블 형성을 관찰하여 블로운 성형성을 하기와 같이 평가하였다:

[0384] ○ : 버블의 모양이 한쪽으로 치우치거나 터짐 없이 양호함

[0385] X : 버블이 제대로 모양을 갖추지 않거나, 한쪽으로 늘어나서 치우치거나 버블이 터지는 경우, 성형성 NG

[0386] 한편, 생분해성 폴리에스테르 필름 제조 시 권취(winding) 할 때 표면끼리 달라붙는 정도를 관찰하여 점착 특성을 하기와 같이 평가하였다:

- [0387] ○: 권취 시 표면끼리 달라붙어 박리가 안되는 경우
- [0388] △: 권취 시 표면끼리 약간 달라붙으나 쉽게 박리되는 경우
- [0389] X: 권취 시 표면끼리 달라붙지 않는 경우

표 2

구분	실시에 1	실시에 2	실시에 3	실시에 4	실시에 5	실시에 6	실시에 7	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4
생분해도(%)	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90
수분해도 감소율(%)	90	91	91	88	90	86	88	94	90	90	70
Tc(°C)	47	58	44	40	47	55	60	34	36	31	65
△Hmc (J/g)	17.0	18.5	15.8	15	18.1	19.0	19.3	15.5	15.6	12.2	20.0
Vicat A50(VST, °C)	102	108	100	94	96	115	126	88	89	79	131
정마찰계수	8.9	9.0	9.1	9.4	9.3	8.7	8.5	12.5	9	13.2	8.4
인장 강도(Mpa)	35	46	40	37	42	47	49	28	25	22	29
신율(%)	250	380	300	270	330	380	390	300	100	300	150
인열강도(N/cm)	385	430	395	305	400	430	450	290	180	700	150
연질지수(SI)	102.47	108.58	100.44	94.40	96.47	115.55	126.66	88.34	89.36	79.31	131.65
성형지수(FI)	43.26	47.78	43.41	32.45	43.01	49.4	52.9	23.20	20.00	53.03	17.8
G'(dyne/cm ²)	318760	275630	203820	308009	299729	277500	273400	367520	422600	224540	304200
G''(dyne/cm ²)	368090	329360	242545	357290	350672	300400	301200	433674	498668	289448	265310
Tan δ(G'/G'')	1.15	1.19	1.19	1.16	1.17	1.08	1.10	1.18	1.18	1.29	0.87
블로운 성형성	○	○	○	○	○	○	○	X	X	X	X
점착 특성	X	X	X	X	X	X	X	○	△	○	△

- [0390]
- [0391] 상기 표 2에서 볼 수 있듯이, 생분해성 폴리에스테르 수지가 특정 범위의 제 1 반복단위 및 제 2 반복단위의 개수의 비(X/Y) 및 연질지수의 범위를 모두 만족하는 실시예의 폴리에스테르 수지의 경우, 물성 및 가공성이 전반적으로 모두 우수하였고, 동시에 생분해도 및 3개월 경과 후 수분해도 감소율도 우수하였다.
- [0392] 구체적으로, 실시예 1 내지 7의 생분해성 폴리에스테르 수지를 이용한 경우, 결정화 온도(Tc), △Hmc 및 Vicat A50이 모두 성형성을 향상시키는 조건 범위를 모두 만족하였고, 정마찰계수, 강도, 신율, 인열강도의 향상은 물

론, 블로운 성형성 및 점착 특성이 개선되어 가공 적성이 우수하였다. 또한, 상기 생분해성 폴리에스테르 수지를 이용하여 얻은 생분해성 폴리에스테르 시트 또는 필름의 생분해도도 90% 이상을 만족하고, 3개월 경과 후 수분해도 감소율이 86% 이상이었다.

[0393] 반면, 비교예 1 내지 4의 생분해성 폴리에스테르 수지를 이용한 경우, 결정화 온도(Tc), ΔH_{mc} , vicat A50, 정마찰계수, 강도, 신율 또는 인열강도가 실시예 1 내지 7의 생분해성 폴리에스테르 수지를 이용한 경우에 비해 낮았으며, 특히 비교예 4의 생분해성 폴리에스테르 수지를 이용한 경우, 연질지수가 지나치게 높고, 3개월 경과 후 수분해도 감소율이 70%로 매우 낮았으며, 블로운 성형성 및 점착 특성이 열악하였다.

[0394] 또한, 디올 잔기 및 방향족 디카르복실산의 잔기를 포함하는 제 1 반복단위, 및 디올 잔기 및 지방족 디카르복실산의 잔기를 포함하는 제 2 반복단위의 개수의 비를 만족하지 않는 비교예 3 또는 4의 생분해성 폴리에스테르 수지를 이용한 경우, 연질지수 및 성형지수가 적절한 범위를 만족하지 않았고, 강도 및 블로운 성형성 및 점착 특성이 열악하였다.

[0395] 특히, 상기 제 1 반복단위 및 제 2 반복단위의 개수의 비(X/Y)가 약 0.8 내지 1.3인 실시예 1 내지 5의 생분해성 폴리에스테르 수지를 이용한 경우, 상기 제 1 반복단위 및 제 2 반복단위의 개수의 비(X/Y)가 1.3을 초과하는 실시예 6 및 8의 생분해성 폴리에스테르 수지를 이용한 경우에 비해 연질지수가 90 내지 110로 매우 적절하였고, 3개월 경과 후 수분해도 감소율이 다소 향상되었음을 확인할 수 있다.

[0396] 한편, 나노셀룰로오스를 첨가함에 따라 생분해성 폴리에스테르 수지, 또는 이를 이용한 생분해성 폴리에스테르 시트 또는 필름의 물성이 달라짐을 확인할 수 있었다.

[0397] 구체적으로, 나노셀룰로오스를 첨가한 실시예 2, 5, 및 7의 경우, 신율, 인장강도 및 인열강도의 물성이 향상됨을 알 수 있다.

[0398] 한편, 생분해성 폴리에스테르 수지의 공정 조건에 따라 생분해성 폴리에스테르 수지, 또는 이를 이용한 생분해성 폴리에스테르 시트 또는 필름의 물성이 달라짐을 확인할 수 있었다.

[0399] 구체적으로, 1차 및 2차 에스테르화 반응을 수행하여 제조한 실시예 1 내지 3의 생분해성 폴리에스테르 수지를 이용한 경우, 1차 에스테르화 반응만을 수행하여 제조한 실시예 4 및 5의 생분해성 폴리에스테르 수지를 이용한 경우에 비해 적정 범위의 연질지수 및 성형지수를 구현하는데 더욱 유리하였고, 물성뿐만 아니라 3개월 경과 후 수분해도 감소율도 향상되었음을 확인하였다.

[0400] 아울러, 1차 및 2차 에스테르화 반응을 수행하더라도 슬러리 전처리를 수행하지 않은 비교예 3의 생분해성 폴리에스테르 수지를 이용한 경우, 슬러리 전처리를 수행한 실시예의 생분해성 폴리에스테르 수지를 이용한 경우에 비해 연질지수가 79.31로 매우 낮았고, 성형지수는 53.03으로 지나치게 높았다. 또한, 인장 강도가 22MPa로 매우 낮았으며, 정마찰계수는 13.2로 지나치게 높고, 블로운 성형성 및 점착 특성이 현저히 열악하였다.

도면

도면1

