



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년11월10일
 (11) 등록번호 10-1460399
 (24) 등록일자 2014년11월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 101/16 (2006.01) *C08K 5/103* (2006.01)
C08L 33/04 (2006.01) *C08L 67/04* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2012-0036606
 (22) 출원일자 2012년04월09일
 심사청구일자 2013년02월26일
 (65) 공개번호 10-2013-0114344
 (43) 공개일자 2013년10월18일
 (56) 선행기술조사문헌
 KR1020020057559 A
 US07786210 B2
 KR101000749 B1
 KR1020080043041 A

(73) 특허권자
(주)엘지하우시스
 서울특별시 영등포구 국제금융로 10, 원아이에프씨 (여의도동)
 (72) 발명자
남승백
 충북 청주시 흥덕구 산미로 143, 204동 1105호 (산남동, 대원칸타빌2단지)
손중석
 충북 청주시 흥덕구 신율로 43, 304동 1605호 (개신동, 청주개신3주공아파트)
 (74) 대리인
특허법인 대아

전체 청구항 수 : 총 9 항

심사관 : 김상준

(54) 발명의 명칭 **친환경 가소제를 함유하는 생분해성 수지 조성물 및 이를 이용한 생분해성 수지 제품**

(57) 요약

친환경 가소제를 함유하는 생분해성 수지 조성물 및 이를 이용한 생분해성 수지 제품에 대하여 개시한다.

본 발명에 따른 생분해성 수지 조성물은 생분해성 수지 및 가소제를 포함하고, 상기 가소제는 벤조에이트계 가소제를 포함하는 것을 특징으로 한다.

본 발명에 따른 생분해성 수지 조성물은 비프탈레이트계 가소제를 사용하지 않아 친환경적이며, 이올러 시트레이트계 가소제의 낮은 가소화율의 단점을 개선함으로써 고온 성형 가공성이 우수한 장점이 있다.

특허청구의 범위

청구항 1

생분해성 수지 및 가소제를 포함하고,

상기 가소제는 2-(2-(2-페닐카르보닐옥시에톡시)에톡시)에틸 벤조에이트인 것을 특징으로 하는 생분해성 수지 조성물.

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 생분해성 수지 100 중량부에 대하여, 상기 가소제 5~50중량부를 포함하는 것을 특징으로 하는 생분해성 수지 조성물.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 생분해성 수지 100 중량부에 대하여, 아크릴계 공중합체 0 초과 20중량부 이하를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 생분해성 수지 조성물.

청구항 5

제3항에 있어서,

상기 생분해성 수지 100 중량부에 대하여, 고급지방산 0 초과 10중량부 이하를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 생분해성 수지 조성물.

청구항 6

제3항에 있어서,

상기 생분해성 수지 100 중량부에 대하여, 내가수분해제 0 초과 10 중량부 이하를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 생분해성 수지 조성물.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 생분해성 수지는

PLA(Poly Lactic Acid) 수지, 폴리글리콜산 수지, 폴리카프로락톤 수지, 지방족 폴리에스테르 수지, 폴리히드록시부틸산 수지 및 D-3-히드록시 부틸산 수지 중에서 1종 이상인 것을 특징으로 하는 생분해성 수지 조성물.

청구항 8

단층 또는 2층 이상이 적층된 구조를 가지며,

적어도 하나의 층은 생분해성 수지 및 가소제를 포함하고,

상기 가소제는 2-(2-(2-페닐카르보닐옥시에톡시)에톡시)에틸 벤조에이트인 것을 특징으로 하는 생분해성 수지 제품.

청구항 9

삭제

청구항 10

제8항에 있어서,

상기 생분해성 수지 100 중량부에 대하여, 상기 가소제 5~50중량부를 포함하는 것을 특징으로 하는 생분해성 수지 제품.

청구항 11

제8항에 있어서,

상기 생분해성 수지는

PLA(Poly Lactic Acid) 수지, 폴리글리콜산 수지, 폴리카프로락톤 수지, 지방족 폴리에스테르 수지, 폴리히드록시부틸산 수지 및 D-3-히드록시 부틸산 수지 중에서 1종 이상인 것을 특징으로 하는 생분해성 수지 제품.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 PLA(Poly Lactic Acid) 수지 필름과 같은 생분해성 수지 제품 제조 기술에 관한 것으로, 보다 상세하게는 친환경 가소제를 함유하는 생분해성 수지 조성물 및 이로부터 제조된 생분해성 수지 제품에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 폴리염화비닐(PVC) 등의 석유계 수지를 사용한 시트는 건축물의 내장재와 창호재 등 제품에 널리 사용되고 있다. 특히 PVC를 이용한 필름과 시트는 바닥재, 벽지, 데코시트, 각종 인테리어 시트 등의 소재로서 광범위하게 사용되고 있다.

[0003] 한편 PVC와 같은 상용 수지들은 석유에서 원료를 추출하여 제조되기 때문에, 석유 자원 한정에 의한 생산량 감소 및 폐기시 생분해가 되지 않는 문제점이 예상된다.

[0004] 또한 최근 높아지는 환경 문제에 대한 관심에 의하여 PVC 기반의 제품은 사용시 프탈레이트(Phthalate계) 가소제인 DOP(Dioctyl Phthalate)와 각종 첨가제들에 의한 사용상의 안전 문제, 환경 문제, 폐기시에 발생하는 환경 호르몬 물질 등의 문제점이 있다.

[0005] 이러한 문제점에 따라, 최근에는 식물자원에서 추출한 유산(Lactic Acid)을 중합하여 제조되는 PLA(Poly Lactic Acid) 수지와 같은 생분해성 수지에 관하여 많은 연구가 이루어지고 있다.

[0006] 또한, 가소제 역시, ATBC(Acetyl Tributyl Citrate), TBC(Tributyl Citrate)와 같은 시트레이트(Citrate)계 가소제를 적용하고 있다.

[0007] 그러나, 시트레이트계 가소제의 경우, 가소화율이 낮은 한계가 있다.

[0008] 본 발명에 관련된 배경기술로, 대한민국 특허공개공보 제10-2010-0000782호(2010.01.06. 공개)에 개시된 생분해성 폴리유산 수지 조성물이 있으며, 해당 문헌에는 프탈레이트계 가소제를 대체하여 초임계 유체를 이용하는 기

술이 개시되어 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0009] 본 발명의 하나의 목적은 친환경 가소제를 함유하면서도, 시트레이트(non-citrate)계 가소제의 낮은 가소화율을 개선할 수 있는 생분해성 수지 조성물을 제공하는 것이다.
- [0010] 본 발명의 다른 목적은 상기 조성물로 제조되어, 가소화율이 우수하며, 폐기후 생분해가 가능한 수지 제품을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0011] 상기 하나의 목적을 달성하기 위한 본 발명의 실시예에 따른 생분해성 수지 조성물은 생분해성 수지 및 가소제를 포함하고, 상기 가소제는 벤조에이트계 가소제를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0012] 상기 가소제는 2-(2-(2-페닐카르보닐옥시)에톡시)에틸 벤조에이트, 글리세틸 트리벤조에이트, 이소노닐 벤조에이트, 1-메틸-2-(2-페닐카보닐옥시프로폭시)에틸 벤조에이트, 2, 2, 4-트리메틸-1, 3-펜탄디올 디벤조에이트, n-헥실 벤조에이트 및 트리메틸올 프로판트리벤조에이트 중에서 1종 이상 포함할 수 있다.
- [0013] 이때, 상기 가소제는 상기 생분해성 수지 100 중량부 대비 5~50중량부로 포함되는 것이 바람직하다.
- [0014] 또한, 상기 생분해성 수지 조성물에는 아크릴계 공중합체가 상기 생분해성 수지 100 중량부 대비 0 초과 20중량부 이하로 더 포함될 수 있다.
- [0015] 또한, 상기 생분해성 수지 조성물에는 고급지방산이 상기 생분해성 수지 100 중량부 대비 0 초과 10중량부 이하로 더 포함될 수 있다.
- [0016] 또한, 상기 생분해성 수지 조성물에는 내가수분해제가 상기 생분해성 수지 100 중량부 대비 0 초과 10 중량부 이하로 더 포함될 수 있다.
- [0017] 한편, 상기 생분해성 수지는 PLA(Poly Lactic Acid) 수지, 폴리글리콜산 수지, 폴리카프로락톤 수지, 지방족 폴리에스테르 수지, 폴리히드록시부틸산 수지 및 D-3-히드록시 부틸산 수지 중에서 1종 이상이 될 수 있다.
- [0018] 상기 다른 목적을 달성하기 위한 본 발명의 실시예에 따른 생분해성 수지 제품은 단층 또는 2층 이상이 적층된 구조를 가지며, 적어도 하나의 층은 생분해성 수지 및 가소제를 포함하고, 상기 가소제는 벤조에이트계 가소제를 포함하는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

- [0019] 본 발명에 따른 생분해성 수지 조성물은 프탈레이트계 가소제를 사용하지 않아 친환경적이면서, 아울러, 시트레이트계 가소제의 낮은 가소화율의 문제점을 개선할 수 있는 특징이 있다.
- [0020] 따라서, 본 발명에 따른 생분해성 수지 조성물을 이용하여 필름, 바닥재, 벽지 등의 제품을 제조할 때, 고온에서의 성형 가공을 보다 용이하게 할 수 있는 장점이 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0021] 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 상세하게 후술되어 있는 실시예들을 참조하면 명확해질 것이다.
- [0022] 그러나, 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 수 있

으며, 단지 본 실시예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이며, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.

- [0023] 이하, 본 발명에 따른 친환경 가소제를 함유하는 생분해성 수지 조성물 및 이를 이용한 생분해성 수지 제품에 대하여 상세히 설명하기로 한다.
- [0024] 본 발명에 따른 생분해성 수지 조성물은 생분해성 수지 및 가소제를 포함한다.
- [0025] 이때, 본 발명에서는 벤조에이트계 가소제를 이용한다. 전술한 바와 같이, 친환경적인 가소제로는 ATBC(Acetyl Tributyl Citrate), TBC(Tributyl Citrate)와 같은 시트레이트계 가소제가 주로 이용되나, 이러한 시트레이트계 가소제는 낮은 가소화율의 문제가 있다. 그러나, 본 발명의 발명자들은 오랜 연구 결과, 가소제로 벤조에이트계 가소제를 이용한 결과, 친환경성을 유지하면서 아울러 상기 시트레이트계 가소제의 단점을 극복하여, 종래의 시트레이트계 가소제 높은 가소화율을 나타낼 수 있어, 성형 가공성을 보다 향상시킬 수 있는 것을 알아내었다.
- [0026] 이러한 벤조에이트계 가소제는 2-(2-(2-페닐카르보닐옥시에톡시)에톡시)에틸 벤조에이트, 글리세릴 트리벤조에이트, 이소노닐 벤조에이트, 1-메틸-2-(2-페닐카르보닐옥시프로폭시)에틸 벤조에이트, 2, 2, 4-트리메틸-1, 3-펜탄디올 디벤조에이트, n-헥실 벤조에이트, 트리메틸올 프로판트리벤조에이트 등이 이용될 수 있으며, 이들은 단독으로 혹은 2종 이상 혼합되어 이용될 수 있다.
- [0027] 따라서, 본 발명에 따른 생분해성 수지 조성물을 이용하여 필름과 같은 제품을 제조할 경우, 우수한 가소화율을 통하여 제품으로의 가공이 용이하며, 또한 유연성을 갖는 제품의 제조가 가능한 장점이 있다.
- [0028] 또한, 벤조에이트계 가소제와 함께 다른 친환경 가소제, 예를 들어 시트레이트계 가소제 등도 함께 이용할 수 있다.
- [0029] 이때, 가소제의 첨가량은 특별히 제한되지는 않으나, 생분해성 수지 100 중량부에 대하여, 5~50중량부로 포함되는 것이 보다 바람직하다. 가소제의 첨가량이 생분해성 수지 100 중량부 대비 5중량부 미만인 경우, 가소제로서 충분히 작용하지 못할 수 있다. 반대로, 가소제의 첨가량이 생분해성 수지 100 중량부 대비 50중량부를 초과하는 경우, 제품 가공 후 일부 가소제가 제품 밖으로 새어나올 수 있다.
- [0030] 또한, 본 발명에 따른 생분해성 수지 조성물은, 아크릴계 공중합체를 더 포함할 수 있다. 아크릴계 공중합체는 용융강도 보강제(melt strength enhancer)로서 작용하여, 제품 가공시 조성물의 용융 강도 등을 확보하는데 기여한다.
- [0031] 상기 아크릴계 공중합체가 첨가될 경우, 그 첨가량은 생분해성 수지 100중량부에 대하여, 0 초과 20중량부 이하인 것이 바람직하다. 아크릴계 공중합체가 생분해성 수지 100중량부 대비 20 중량부를 초과하는 경우, 제품의 유연성 등의 특성을 저해할 수 있다.
- [0032] 또한, 본 발명에 따른 생분해성 수지 조성물은, 고급지방산을 더 포함할 수 있다. 고급지방산은 활제로서 작용하여, 제품 가공시 윤활성 및 가공성을 향상시키는 역할을 한다. 이러한 고급지방산으로, 예를 들어, 탄소수 18의 스테아르 산(stearic acid)을 제시할 수 있다.
- [0033] 상기 고급지방산이 첨가될 경우, 그 첨가량은 생분해성 수지 100 중량부에 대하여, 0 초과 10중량부 이하인 것이 바람직하다. 고급지방산이 생분해성 수지 100 중량부 대비 10중량부를 초과하여 첨가될 경우, 제조되는 생분해성 수지 제품의 내충격성, 광택도 등이 저하될 수 있다.
- [0034] 또한, 본 발명에 따른 생분해성 수지 조성물은, 내가수분해제를 더 포함할 수 있다. 내가수분해제는 조성물 내에서의 가수분해반응을 억제함으로써, 제조되는 생분해성 수지 제품의 내수안정성 향상에 기여한다. 이러한 내가수분해제로는 예를 들어, 카보디이미드, 옥사졸린을 제시할 수 있다.
- [0035] 상기 내가수분해제가 첨가될 경우, 그 첨가량은 생분해성 수지 100 중량부에 대하여, 0 초과 10 중량부 이하인 것이 바람직하다. 내가수분해제가 생분해성 수지 100 중량부 대비 10중량부를 초과하여 첨가될 경우, 제조되는

생분해성 수지 제품의 성형성이 저하될 수 있다.

[0036] 상기 아크릴계 공중합체, 고급지방산, 내가수분해제는 어느 하나만이 첨가될 수 있으며, 또한 이들 중 2종 이상이 함께 이용될 수 있다.

[0037] 본 발명에서, 생분해성 수지는 생분해가 가능한 것이라면 특별히 제한되지 않으며, PLA(Poly Lactic Acid) 수지, 폴리글리콜산 수지, 폴리카프로락톤 수지, 지방족 폴리에스테르 수지, 폴리히드록시부틸산 수지 및 D-3-히드록시 부틸산 수지 중에서 1종 이상이 바람직하다. 이때, 생분해성 수지는 폴리프로필렌(PP), 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET) 수지와 같은 상용의 수지와 유사한 물성을 나타내는 PLA 수지를 이용하는 것이 가장 바람직하다.

[0038] 상술한 바와 같이, 본 발명에 따른 생분해성 수지 조성물은 비프탈레이트계 가소제를 사용하지 않아 친환경적이면서, 아울러, 시트레이트계 가소제의 낮은 가소화율의 단점을 개선함으로써, 생분해성이면서도 고온에서 우수한 성형 가공성을 나타낼 수 있는 장점이 있다.

[0039] 한편, 본 발명에 따른 생분해성 수지 조성물을 용융압출, 카렌더링, 프레싱 등의 공정을 통하여 필름, 바닥재, 벽지 등과 같은 형태의 생분해성 수지 제품을 제조할 수 있다.

[0040] 본 발명에 따른 생분해성 수지 제품은 단층의 구조를 가지거나 또는 2층 이상이 적층된 구조를 가질 수 있다. 이때, 본 발명에 따른 생분해성 수지 제품의 적어도 하나의 층은 생분해성 수지 및 가소제를 포함하며, 상기 가소제는 벤조에이트계 가소제를 이용한다.

[0041] 그리고, 전술한 바와 같이, 벤조에이트계 가소제는 2-(2-(2-페닐카르보닐옥시에톡시)에톡시)에틸 벤조에이트, 글리세릴 트리벤조에이트, 이소노닐 벤조에이트, 1-메틸-2-(2-페닐카르보닐옥시프로폭시)에틸 벤조에이트, 2, 2, 4-트리메틸-1, 3-펜탄디올 디벤조에이트, n-헥실 벤조에이트 및 트리메틸올 프로판트리벤조에이트 중에서 1종 이상 포함할 수 있다.

[0042] 또한, 상기의 벤조에이트계 가소제와 함께 다른 친환경 가소제도 함께 이용할 수 있다.

[0043] 또한, 이러한 가소제는 생분해성 수지 100 중량부 대비 5~50중량부로 포함되는 것이 보다 바람직하다.

[0044] **실시예**

[0045] 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 제한되는 것으로 해석될 수는 없다.

[0046] 여기에 기재되지 않은 내용은 이 기술 분야에서 숙련된 자이면 충분히 기술적으로 유추할 수 있는 것이므로 그 설명을 생략하기로 한다.

[0047] **1. 수지 조성물을 이용한 필름의 제조**

[0048] 실시예 1

[0049] PLA 수지 100 중량부 및 가소제로 2-(2-(2-페닐카르보닐옥시에톡시)에톡시)에틸 벤조에이트 20중량부로 이루어진 조성물을 이용하여 110℃의 온도에서 카렌더링 공법으로 0.5mm 두께의 실시예 1에 따른 필름을 제조하였다.

[0050] 실시예 2

[0051] PLA 수지 100 중량부 및 가소제로 글리세릴 트리벤조에이트, 트리메틸올프로판 트리 벤조에이트 15중량부로 이루어진 조성물을 이용하여, 105℃의 온도에서 카렌더링 공법으로 0.5mm 두께의 실시예 2에 따른 필름을 제조하

였다.

[0052] 실시예 3

[0053] 아크릴계 공중합체 10중량부가 더 포함된 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 실시예 3에 따른 필름을 제조하였다.

[0054] 실시예 4

[0055] 아크릴계 공중합체 10 중량부, 고급지방산으로 스테아르 산 5 중량부 및 내가수분해제로 카보디이미드 5 중량부가 더 포함된 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 실시예 4에 따른 필름을 제조하였다.

[0056] 비교예 1

[0057] 가소제로 프탈레이트계 가소제인 DOP(Dioctyl Phthalate) 20중량부를 이용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 비교예 1에 따른 필름을 제조하였다.

[0058] 비교예 2

[0059] 비교예 2

[0060] PLA 수지 100중량부 및 가소제로 시트레이트계 가소제인 ATBC(Acetyl Tributyl Citrate) 20중량부를 이용하고, 140℃의 온도에서 카렌더링 공법으로 0.5mm 두께의 비교예 2에 따른 필름을 제조하였다.

[0061] 비교예 3

[0062] 비교예 2와 동일한 조건에서 필름을 제조하되, 가소제로 시트레이트계 가소제인 ATBC 20중량부를 이용하고, 110℃의 온도에서 카렌더링 공법을 실시하여 비교예 3에 따른 필름을 제조하였다.

[0063] **2. 물성 평가**

[0064] (1) 부스러진 발생여부

[0065] 실시예 1~4 및 비교예 1~3에 따른 필름에 대하여, 부스러짐이 발생하였는지를 육안으로 확인하였다.

[0066] 실시예1~4 및 비교예 1~2에 따른 필름의 경우, 부스러짐이 발생하지 않았다. 다만, 비교예 3에 따른 필름의 경우, 부스러짐이 발생하였다.

[0067] 이는 비교예 3에 따른 수지 조성물의 경우, 가소화율이 낮아, 비교예 2와 같이 충분히 고온으로 가열하지 않은 경우, 제조된 수지 제품의 물성이 열화되는 것을 의미한다.

[0068] (2) 강도 평가

[0069] 실시예 1~4 및 비교예 1~2에 따른 필름에 대하여, 충격강도 및 인장강도를 측정하였으며, 그 결과를 표 1에 나타내었다.

[0070] 충격강도(Kg · cm/cm)는 ASTM D256에 정해진 방법으로 측정하였다.

[0071] 또한, 인장강도(kgf/cm²)는 KS M3802에 정해진 방법으로 측정하였다.

[0072] [표 1]

구 분	실시예				비교예	
	1	2	3	4	1	2
충격강도 (Kg·cm/cm)	8.7	8.4	9.2	9.3	9.0	7.8
인장강도 (kgf/cm ²)	84.3	86.2	90.7	94.6	87.7	74.1

[0073]

[0074]

표 1 에서 볼 수 있는 바와 같이, 본 발명에 해당하는 실시예 1~4에 따른 에 따른 필름의 경우, 비교예 2에 비하여 낮은 온도에서 가공을 하였음에도 불구하고 우수한 충격강도 및 인장강도를 나타내었다. 이는 본 발명에 이용되는 벤조에이트계 가소제를 이용할 경우, PLA 수지의 가소화율을 보다 향상시킬 수 있는 것을 의미한다.

[0075]

또한 표 1을 참조하면, 실시예 1~4에 따른 필름은 상용의 프탈레이트 가소제를 이용한 비교예 1과 비교하여서도 유사한 강도 특성을 나타내는 것을 볼 수 있다.

[0076]

즉, 본 발명에 따른 생분해성 수지 조성물을 이용하여 제조된 제품의 경우, 프탈레이트 가소제를 사용하지 않고도 동등 수준의 강도 특성과 친환경성을 나타낼 수 있으며, 시트레이트계 가소제를 이용하는 경우에 비하여 낮은 온도에서도 우수한 강도 특성을 갖는 수지 제품을 제조할 수 있다.

[0077]

본 발명은 실시예를 참고로 하여 설명되었으나, 이는 예시적인 것에 불과하며, 당해 기술이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이로부터 다양한 변형 및 균등한 타 실시예가 가능하다는 점을 이해할 것이다.

[0078]

따라서, 본 발명의 진정한 기술적 보호범위는 아래의 특허청구범위에 의해서 정하여져야 할 것이다.