



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2008-0000594  
 (43) 공개일자 2008년01월02일

(51) Int. Cl.  
*C08L 101/16* (2006.01) *C08L 67/04* (2006.01)  
 (21) 출원번호 10-2007-7023915  
 (22) 출원일자 2007년10월18일  
 심사청구일자 없음  
 번역문제출일자 2007년10월18일  
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2006/308615  
 국제출원일자 2006년04월25일  
 (87) 국제공개번호 WO 2006/118096  
 국제공개일자 2006년11월09일  
 (30) 우선권주장  
 JP-P-2005-00128054 2005년04월26일 일본(JP)

(71) 출원인  
 유니티카 가부시끼가이샤  
 일본 660 효고켄 아마가사끼시 히가시혼마찌 1쵸메 50반지  
 가부시끼가이샤 시세이도  
 일본 도쿄도 주오쿠 긴자 7쵸메 5반 5고  
 (72) 발명자  
 나카이 미호  
 일본국 교토후 우지시 우지 코자쿠라 23, 유니티카가부시끼가이샤 나이  
 카와하라 미츠히로  
 일본국 교토후 우지시 우지 코자쿠라 23, 유니티카가부시끼가이샤 나이  
 (뒷면에 계속)  
 (74) 대리인  
 하영옥

전체 청구항 수 : 총 11 항

**(54) 생분해 수지 조성물, 성형체 및 제조 방법**

**(57) 요약**

본 발명은 생분해성 수지 조성물이다. 폴리우산을 50질량% 이상 함유한 생분해성 폴리에스테르 수지 100질량부와, 총상 규산염 0.1~10질량부와, 카르보디이미드 화합물 0.1~5질량부와, 포스파이트계 유기 화합물 0.01~5질량부를 함유한다. 혹은, 포스파이트계 유기 화합물 0.01~5질량부를 함유하는 것 대신에 포스파이트계 유기 화합물과, 힌더드 페놀계 화합물, 벤조트리아졸계 화합물, 트리아진계 화합물, 힌더드 아민계 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 첨가제를 이들의 합계량으로 0.01~5질량부 함유한다.

(72) 발명자

**우에다 카즈에**

일본국 교토후 우지시 우지 코자쿠라 23, 유니티카  
가부시끼가이샤 나이

**타카하시 순**

일본국 카나가와켄 요코하마시 츠즈키쿠 하야부치  
2쵸메 2-1, 가부시끼가이샤 시세이도 리서치 센터(  
신요코하마) 나이

**쿠스모토 타카히로**

일본국 카나가와켄 요코하마시 츠즈키쿠 하야부치  
2쵸메 2-1, 가부시끼가이샤 시세이도 리서치 센터(  
신요코하마) 나이

**타나카 미키야**

일본국 카나가와켄 요코하마시 츠즈키쿠 하야부치  
2쵸메 2-1, 가부시끼가이샤 시세이도 리서치 센터(  
신요코하마) 나이

---

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

폴리유산을 50질량%이상 함유한 생분해성 폴리에스테르 수지 100질량부와, 카르보디이미드 화합물 0.1~5질량부와, 층상 규산염 0.1~10질량부와, 포스파이트계 유기 화합물 0.01~5질량부를 함유하는 것을 특징으로 하는 생분해성 수지 조성물.

### 청구항 2

제 1 항에 있어서, 60℃, 상대 습도 95%의 조건하에서 300시간 유지했을 때의 강도 유지율이 60%이상인 것을 특징으로 하는 생분해성 수지 조성물.

### 청구항 3

제 1 항에 있어서, 색차계로 측정했을 때의 YI값이 25이하인 것을 특징으로 하는 생분해성 수지 조성물.

### 청구항 4

제 1 항에 있어서, 층상 규산염은 층간에 1급 내지 4급 암모늄 이온, 피리디늄 이온, 이미다졸륨 이온, 또는 포스포늄 이온이 이온 결합되어 있는 것을 특징으로 하는 생분해성 수지 조성물.

### 청구항 5

폴리유산을 50질량%이상 함유한 생분해성 폴리에스테르 수지 100질량부와, 카르보디이미드 화합물 0.1~5질량부와, 층상 규산염 0.1~10질량부를 함유하고, 포스파이트계 유기 화합물과, 힌더드 페놀계 화합물, 벤조트리아졸계 화합물, 트리아진계 화합물 및 힌더드 아민계 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 첨가제를 더 함유하고, 포스파이트계 유기 화합물과 상기 첨가제의 합계량이 0.01~5질량부인 것을 특징으로 하는 생분해성 수지 조성물.

### 청구항 6

제 5 항에 있어서, 60℃, 상대 습도 95%의 조건하에서 300시간 유지했을 때의 강도 유지율이 60%이상인 것을 특징으로 하는 생분해성 수지 조성물.

### 청구항 7

제 5 항에 있어서, 색차계로 측정했을 때의 YI값이 25이하인 것을 특징으로 하는 생분해성 수지 조성물.

### 청구항 8

제 5 항에 있어서, 층상 규산염은 층간에 1급 내지 4급 암모늄 이온, 피리디늄 이온, 이미다졸륨 이온, 또는 포스포늄 이온이 이온 결합되어 있는 것을 특징으로 하는 생분해성 수지 조성물.

### 청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 기재된 생분해성 수지 조성물로 이루어지는 것을 특징으로 하는 성형체.

### 청구항 10

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 기재된 생분해성 수지 조성물을 제조함에 있어서, 층상 규산염을 수지 조성물 제조시의 용융 혼련시 또는 생분해성 폴리에스테르 수지의 중합시에 첨가하는 것을 특징으로 하는 생분해성 수지 조성물의 제조 방법.

### 청구항 11

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 기재된 생분해성 수지 조성물을 제조함에 있어서, 카르보디이미드 화합물 및 포스파이트 화합물을 수지 조성물 제조시의 용융 혼련시 또는 생분해성 폴리에스테르 수지의 중합시에 첨가하는 것을 특징으로 하는 생분해성 수지 조성물의 제조 방법.

**명세서**

**기술분야**

<1> 본 발명은 색조, 강도 및 가스 배리어성이 우수하고, 습열 조건하에서의 내구성이 개량된 생분해성 수지 조성물, 이 조성물로 이루어지는 성형체, 이 조성물의 제조 방법에 관한 것이다.

**배경기술**

<2> 최근, 환경 보전의 견지로부터, 폴리유산을 비롯한 생분해성 수지가 주목받고 있다. 생분해성 수지 중에서 폴리유산은 투명성이 양호하며, 또한 가장 내열성이 높은 수지의 하나이며, 또한 옥수수나 고구마 등의 식물 유래 원료로부터 대량 생산 가능하기 때문에 비용이 낮고, 또한 석유 원료의 삭감에도 공헌할 수 있다는 점에서 유용성이 높다. 그러나, 생분해성 수지만 성형체를 제작하면 장기의 보존 안정성이나 내습열성이 불충분하며, 열화에 따른 강도나 분자량의 저하, 분자량의 저하에 따른 외관의 악화 등이 문제로 된다. 그 때문에 반복 사용하는 용도나 장기간의 사용에 견딜 수 있는 것은 아니다.

<3> 이 문제를 해결하기 위한 방법으로서, JP-A-2001-261797에는 폴리유산의 카르복실 말단을 특정의 카르보디이미드 화합물로 봉쇄함으로써 내가수분해성을 향상시키는 것이 개시되어 있다. 또한, 생분해성 수지의 다른 성능을 높이는 방법으로서, JP-A-2001-49097에는 지방족 폴리에스테르 수지에 페놀계 포스파이트 화합물을 첨가함으로써 열안정성을 부여할 수 있는 것이 개시되어 있다.

<4> 생분해성 수지의 또 다른 성능을 높이는 방법으로서, JP-A-2002-338796에는 특정의 암모늄 이온으로 유기화 처리한 층상 규산염을 생분해성 수지에 첨가함으로써, 동수지의 강도나 가스 배리어성 등이 향상되는 것이 개시되어 있다. JP-A-9-48908에는 열가소성 폴리에스테르 수지에 층상 규산염을 첨가했을 때의 착색을 억제하는 방법으로서, 동수지에 힌더드 페놀, 유기 포스파이트, 포스포나이트 화합물을 첨가하는 것이 개시되어 있다. JP-A-2000-212422에는 디올과 디카르복실산으로 이루어지는 열가소성 폴리에스테르 수지에 층상 규산염과, 벤조페논, 벤조트리아졸, 시아노아크릴레이트 중 어느 하나와, 포스파이트계 화합물을 첨가함으로써, 수지의 외관이나 강성의 향상이 가능한 것이 개시되어 있다.

**발명의 상세한 설명**

<5> 그러나, 폴리유산계 수지에 대해서 층상 규산염을 사용하면, 그 수지를 이용해서 얻어진 성형체의 장기 보존중에 그 성형체의 표면에 유산의 저분자량물이나 금속염이 석출되어 외관이 악화된다는 문제나, 층상 규산염 중에 함유되는 이온성 화합물 때문에 착색이 발생하여 색조를 손상시킨다는 문제가 있다. 또한, 장기 보존에 의해 강도가 저하된다는 문제가 있다.

<6> 층상 규산염을 함유한 폴리유산계 수지의 장기 보존시의 강도 저하를 해결하고자 해서, JP-A-2001-261797의 카르보디이미드 화합물을 첨가해도 층상 규산염의 존재하에서는 폴리유산계 수지의 착색의 억제는 불충분하며, 강도 저하의 개량 효과도 충분하지 않고, 또한 장기간의 보존중에 있어서의 성형품 표면의 석출물의 생성은 억제할 수 없다.

<7> JP-A-2001-49097이나 JP-A-9-48908의 기재와 같이 페놀계 포스파이트, 힌더드 페놀 화합물, 포스포나이트 화합물 등을 폴리유산에 적용해도 화합물에 따라서는 색조 개량의 효과는 확인되지만, 장기 보존시에 있어서의 강도 저하나 석출물 등의 문제는 해결되지 않는다.

<8> JP-A-2000-212422와 같이, 층상 규산염이 들어간 계에 있어서, 벤조페논, 벤조트리아졸, 시아노아크릴레이트 중 어느 하나와, 포스파이트계 화합물을 첨가해도 외관의 향상은 불충분하며, 내습열에 관해서는 실용에 적합하지 않은 레벨로밖에 되지 않는다. 또한, JP-A-2000-212422에서는 생분해성 폴리에스테르인 폴리유산에 관해서는 언급이 없다.

<9> 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하는 것이며, 색조, 강도, 가스 배리어성이 우수하고, 또한 습열 조건하에 있어서의 강도 저하와 석출물의 생성이 억제된 생분해성 수지 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

<10> 본 발명자들은 상기 과제를 해결하기 위해서 예의 연구를 거듭한 결과, 폴리유산을 주성분으로 하는 생분해성 폴리에스테르 수지에 층상 규산염과 함께 특정량의 카르보디이미드 화합물과 포스파이트계 유기 화합물을 첨가함으로써, 초기의 색조가 개량되고, 또한, 고온 고습하에서의 강도 저하와 석출물 생성이 억제되는 것을 발견하

여 본 발명에 도달했다.

- <11> 본 발명의 특징은 다음과 같다.
- <12> (1) 폴리유산을 50질량%이상 함유한 생분해성 폴리에스테르 수지 100질량부와, 카르보디이미드 화합물 0.1~5질량부와, 층상 규산염 0.1~10질량부와, 포스파이트계 유기 화합물 0.01~5질량부를 함유하는 것을 특징으로 하는 생분해성 수지 조성물.
- <13> (2) 포스파이트계 유기 화합물 0.01~5질량부를 함유하는 것 대신에, 포스파이트계 유기 화합물과, 힌더드 페놀계 화합물, 벤조트리아졸계 화합물, 트리아진계 화합물, 힌더드 아민계 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 첨가제를 이들의 합계량으로 0.01~5질량부 함유하는 것을 특징으로 하는 (1)의 생분해성 수지 조성물.
- <14> (3) 60℃, 상대 습도 95%의 조건하에서 300시간 유지했을 때의 강도 유지율이 60%이상인 것을 특징으로 하는 (1) 또는 (2)의 생분해성 수지 조성물.
- <15> (4) 수지 조성물을 색차계로 측정했을 때의 YI값이 25이하인 것을 특징으로 하는 (1)~(3) 중 어느 하나의 생분해성 수지 조성물.
- <16> (5) 층상 규산염은 층간에 1급 내지 4급 암모늄 이온, 피리디늄 이온, 이미다졸륨 이온, 또는 포스포늄 이온이 이온 결합되어 있는 것을 특징으로 하는 (1)~(4) 중 어느 하나의 생분해성 수지 조성물.
- <17> (6) (1)~(5) 중 어느 하나에 기재된 생분해성 수지 조성물로 이루어지는 성형체.
- <18> (7) (1)~(5) 중 어느 하나에 기재된 생분해성 수지 조성물을 제조함에 있어서, 층상 규산염을 수지 조성물의 제조시의 용융 혼련시 또는 생분해성 폴리에스테르 수지의 중합시에 첨가하는 것을 특징으로 하는 생분해성 수지 조성물의 제조 방법.
- <19> (8) (1)~(5) 중 어느 하나에 기재된 생분해성 수지 조성물을 제조함에 있어서, 카르보디이미드 화합물 및 포스파이트 화합물을 수지 조성물의 제조시의 용융 혼련시 또는 생분해성 폴리에스테르 수지의 중합시에 첨가하는 것을 특징으로 하는 생분해성 수지 조성물의 제조 방법.
- <20> (발명의 효과)
- <21> 본 발명에 의하면, 색조, 강도, 가스 배리어성이 우수하고, 고온 고습 조건하에서도 강도나 분자량이 장기간 유지되고, 폴리유산의 저분자량물이나 금속염 등의 석출물의 생성이 억제된 생분해성 수지 조성물이 얻어진다. 이 수지 조성물은 각종의 성형품으로 할 수 있고, 여러가지 용도로 양호하게 사용할 수 있다. 본 발명의 수지 조성물은 생분해성을 갖는다는 점에서 폐기할 때에는 컴포스트화할 수 있어 폐기물의 감량화나 비료로서의 재이용도 가능하다. 폴리유산은 일반적으로 옥수수나 고구마 등에 유래하는 원료로 제조되므로 석유 자원의 고갈 방지에 공헌할 수 있다.

### 실시예

- <22> 이하, 본 발명을 상세하게 설명한다.
- <23> 본 발명의 생분해성 수지 조성물을 구성하는 생분해성 폴리에스테르 수지는 폴리유산을 50질량%이상 함유하고 있을 필요가 있다. 이 폴리유산의 함유량은 바람직하게는 60질량%이상, 더욱 바람직하게는 80질량%이상이다. 폴리유산 이외의 생분해성 수지가 50질량%를 초과하면, 얻어지는 생분해성 수지 조성물의 기계적 특성, 투명성, 내열성이 부족하다. 또한, 폴리유산으로서 식물 유래의 원료를 사용하면, 석유 자원의 사용을 삭감할 수 있으므로 바람직하다.
- <24> 생분해성 폴리에스테르 수지의 주성분인 폴리유산으로서는, 폴리(L-유산), 폴리(D-유산) 및 이들의 혼합물 또는 공중합체 등을 들 수 있다. 폴리유산은 공지의 용융 중합법에 의해, 혹은 필요에 따라 고상 중합법을 더 병용해서 제조된다.
- <25> 본 발명에 사용할 수 있는 폴리유산 이외의 생분해성 수지로서는, 폴리(에틸렌석시네이트), 폴리(부틸렌석시네이트), 폴리(부틸렌석시네이트-co-부틸렌아디페이트) 등으로 대표되는 디올과 디카르복실산으로 이루어지는 지방족 폴리에스테르나; 폴리글리콜산, 폴리(3-히드록시낙산), 폴리(3-히드록시글리초산), 폴리(3-히드록시카프론산) 등의 폴리히드록시카르복실산이나; 폴리( $\epsilon$ -카프로락톤)이나 폴리( $\delta$ -발레로락톤)으로 대표되는 폴리( $\omega$ -히드록시알카노에이트)나; 방향족 성분을 더 함유하고 있어도 생분해성을 나타내는 폴리

(부틸렌석시네이트-co-부틸렌테레프탈레이트)나 폴리(부틸렌아디페이트-co-부틸렌테레프탈레이트)외; 폴리에스테르아미드; 폴리에스테르카보네이트; 전분 등의 다당류 등을 들 수 있다. 이들 성분은 1종으로도, 2종 이상 이용해도 좋고, 공중합되어 있어도 좋다. 또한, 주성분인 폴리유산에 단순하게 혼합되어 있어도 좋고, 공중합되어 있어도 좋다.

- <26> 본 발명에 있어서는, 생분해성 수지 조성물에 장기의 내습열성이나 외관의 안정성을 부여하기 위해서 이 생분해성 수지 조성물이 카르보다이미드 화합물을 함유한다. 본 발명에 있어서 이용되는 카르보다이미드 화합물의 구체예로서는 N,N'-디-2,6-디이소프로필페닐카르보다이미드, N,N'-디-o-트리일카르보다이미드, N,N'-디페닐카르보다이미드, N,N'-디옥틸데실카르보다이미드, N,N'-디-2,6-디메틸페닐카르보다이미드, N-트리일-N'-시클로헥실카르보다이미드, N,N'-디-2,6-디-tert-부틸페닐카르보다이미드, N-트리일-N'-페닐카르보다이미드, N,N'-디-p-니트로페닐카르보다이미드, N,N'-디-p-아미노페닐카르보다이미드, N,N'-디-p-히드록시페닐카르보다이미드, N,N'-디-시클로헥실카르보다이미드, N,N'-디-p-트리일카르보다이미드, p-페닐렌-비스-디-o-트리일카르보다이미드, p-페닐렌-비스-디시클로헥실카르보다이미드, 헥사메틸렌-비스-디시클로헥실카르보다이미드, 에틸렌-비스-디페닐카르보다이미드, N,N'-벤질카르보다이미드, N-옥타데실-N'-페닐카르보다이미드, N-벤질-N'-페닐카르보다이미드, N-옥타데실-N'-톨릴카르보다이미드, N-시클로헥실-N'-톨릴카르보다이미드, N-페닐-N'-톨릴카르보다이미드, N-벤질-N'-톨릴카르보다이미드, N,N'-디-o-에틸페닐카르보다이미드, N,N'-디-p-에틸페닐카르보다이미드, N,N'-디-o-이소프로필페닐카르보다이미드, N,N'-디-p-이소프로필페닐카르보다이미드, N,N'-디-o-이소부틸페닐카르보다이미드, N,N'-디-p-이소부틸페닐카르보다이미드, N,N'-디-2,6-디에틸페닐카르보다이미드, N,N'-디-2-에틸-6-이소프로필페닐카르보다이미드, N,N'-디-2-이소부틸-6-이소프로필페닐카르보다이미드, N,N'-디-2,4,6-트리메틸페닐카르보다이미드, N,N'-디-2,4,6-트리아이소프로필페닐카르보다이미드, N,N'-디-2,4,6-트리아이소부틸페닐카르보다이미드, 디이소프로필카르보다이미드, 디메틸카르보다이미드, 디이소부틸카르보다이미드, 디옥틸카르보다이미드, t-부틸이소프로필카르보다이미드, 디-β-나프틸카르보다이미드, 디-t-부틸카르보다이미드, 방향족 폴리카르보다이미드(예를 들면, 스미카바이엘우레탄사제, 상품명: 스타마크졸I 등)를 들 수 있다. 이들 카르보다이미드 화합물은 단독으로 사용해도 좋지만 2종 이상을 조합해서 사용해도 좋다. 본 발명에서는 가수분해 억제 효과가 높은 N,N'-디-2,6-디이소프로필페닐카르보다이미드가 특히 바람직하다.
- <27> 카르보다이미드 화합물의 배합량은 생분해성 폴리에스테르 수지 100질량부에 대해서 0.1~5질량부인 것이 필요하며, 바람직하게는 0.5~3질량부이다. 0.1질량부미만에서는 본 발명의 목적으로 하는 장기의 내습열성이나 외관의 안정성이 얻어지지 않고, 5질량부를 초과해서 사용해도 그 이상의 효과가 확인되지 않는다.
- <28> 본 발명에 있어서는, 생분해성 수지 조성물의 강도나 가스 배리어성 등을 향상시키는 목적으로 이 생분해성 수지 조성물에 층상 규산염을 함유시킨다. 층상 규산염은 팽윤성 층상 점토 광물의 일종이며, 구체적으로는, 스�멕타이트, 버미클라이트, 팽윤성 불소 운모 등을 들 수 있다. 스�멕타이트의 예로서는 몬토릴로나이트, 베이델라이트, 핵토라이트, 사포나이트를 들 수 있다. 팽윤성 불소 운모의 예로서는 Na형 불소 4규소 운모, Na형 테니오라이트, Li형 테니오라이트 등을 들 수 있다. 상기 외에 카네마이트, 마카타이트, 마가디아이트, 케니아이트 등의 알루미늄이나 마그네슘을 함유하지 않는 층상 규산염을 사용할 수도 있다. 층상 규산염으로서의 천연품을 바람직하게 사용할 수 있다. 천연품 이외에 합성품을 사용해도 좋다. 합성 방법으로서의 용융법, 인터칼레이션법, 수열법 등을 들 수 있지만, 어느 방법이어도 좋다. 이들 층상 규산염은 단독으로 사용해도 좋고, 광물의 종류, 산지, 입경 등이 다른 것을 2종류 이상 조합해서 사용해도 좋다.
- <29> 본 발명의 생분해성 수지 조성물의 주성분이 되는 생분해성 폴리에스테르 수지 중에서의 층상 규산염의 분산성을 향상시키고, 그것에 의해서 가스 배리어성을 한층 더 향상시키기 위해서 층상 규산염의 층간에는 1급 내지 4급 암모늄 이온, 피리디늄 이온, 이미다졸륨 이온 또는 포스포늄 이온이 이온 결합되어 있는 것이 바람직하다. 1급 내지 3급 암모늄 이온은 대응하는 1급 내지 3급 아민이 프로톤화된 것이다. 1급 아민으로서의 옥틸아민, 도데실아민, 옥타데실아민 등을 들 수 있다. 2급 아민으로서의 디옥틸아민, 메틸옥타데실아민, 디옥타데실아민 등을 들 수 있다. 3급 아민으로서의 트리옥틸아민, 디메틸도데실아민, 디도데실모노메틸아민 등을 들 수 있다. 4급 암모늄 이온으로서의 디히드록시에틸메틸옥타데실암모늄, 테트라에틸암모늄, 옥타데실트리메틸암모늄, 디메틸디옥타데실암모늄, 히드록시에틸디메틸옥타데실암모늄, 히드록시에틸디메틸도데실암모늄, 벤질디히드록시에틸도데실암모늄, 벤질디히드록시에틸옥타데실암모늄, 메틸도데실비스(폴리에틸렌글리콜)암모늄, 메틸디에틸(폴리프로필렌글리콜)암모늄 등을 들 수 있다. 포스포늄 이온으로서의 테트라에틸포스포늄, 테트라부틸포스포늄, 헥사데실트리부틸포스포늄, 테트라키스(히드록시메틸)포스포늄, 2-히드록시에틸트리페닐포스포늄 등을 들 수 있다. 이들 중, 디히드록시에틸메틸옥타데실암모늄, 히드록시에틸디메틸옥타데실암모늄, 히드록시에틸디메틸도데실암모늄, 메틸도데실비스(폴리에틸렌글리콜)암모늄, 메틸 디에틸(폴리프로필렌글리콜)암모늄, 2-히드록시에

틸트리페닐포스포늄 등의 분자내에 1개 이상의 수산기를 갖는 암모늄 이온이나 포스포늄 이온으로 처리한 층상 규산염은 생분해성 폴리에스테르 수지와와 친화성이 높고, 층상 규산염의 분산성이 향상되기 때문에 특히 바람직하다. 이들 이온 화합물은 단독으로 사용해도 좋고, 2종 이상을 조합해서 사용해도 좋다.

- <30> 층상 규산염을 1급 내지 4급 암모늄 이온이나 포스포늄 이온으로 처리하는 방법으로서는 특별히 제한은 없다. 예를 들면, 우선 층상 규산염을 물 또는 알코올 중에 분산시키고, 여기에 1급 내지 3급 아민과 산(염산 등), 4급 암모늄염, 또는 포스포늄염을 첨가해서 교반 혼합함으로써, 층상 규산염의 층간의 무기 이온을 암모늄 이온, 포스포늄 이온과 이온 교환시키고, 그 후, 여과 분별·세정·건조시키는 방법을 들 수 있다.
- <31> 층상 규산염의 배합량은 생분해성 폴리에스테르 수지 100질량부에 대해서 0.1~10질량부로 하는 것이 필요하며, 바람직하게는 0.5~8질량부, 보다 바람직하게는 2~5질량부이다. 0.1질량부 미만에서는 본 발명의 목적으로 하는 내열성이나 가스 배리어성의 향상 효과가 얻어지지 않는다. 또한, 10질량부를 초과하는 경우에는 내습열성의 악화나, 성형 가공성의 저하를 초래하는 경향이 있다.
- <32> 본 발명에 있어서는, 생분해성 수지 조성물의 착색의 억제에 피함파 아울러, 이 생분해성 수지 조성물에 내열성 및 내습열성을 부여하기 위해서 이 생분해성 수지 조성물이 포스파이트계 유기 화합물을 함유한다. 여기에서 말하는 포스파이트계 유기 화합물로서는 예를 들면, 트리스(2,4-디-tert-부틸페닐)포스파이트(치바스페셜리티케미컬즈사제, 상품명: IRGAFOS168), 비스(2,4-디-tert-부틸페닐)펜타에리스리톨디포스파이트(치바스페셜리티케미컬즈사제, 상품명: IRGAFOS12), 비스[2,4-비스(1,1-디메틸에틸)-6-메틸페닐]에틸에스테르 아인산(치바스페셜리티케미컬즈사제, 상품명: IRGAFOS38), 테트라키스(2,4-디-tert-부틸페닐)[1,1-비페닐]4,4'-디일비스포스포나이트(치바스페셜리티케미컬즈사제, 상품명: IRGAFOS P-EPQ), 3,9-비스(p-노닐페녹시)-2,4,8,10-테트라옥사-3,9-디포스파스피로[5,5]운데칸(아사히덴카코교사제, 상품명: 아데카스타브 PEP-4C), 0,0'-디알킬(C=8~18)펜타에리스리톨디포스파이트(아사히덴카코교사제, 상품명: 아데카스타브 PEP-8, PEP-8W), 비스(2,4-디-tert-부틸페닐)펜타에리스리톨디포스파이트(아사히덴카코교사제, 상품명: 아데카스타브 PEP24G), 비스(2,6-디-tert-부틸-4-메틸페닐)펜타에리스리톨-디-포스파이트(아사히덴카코교사제, 상품명: 아데카스타브 PEP36, PEP-36Z), 2,2'-메틸렌비스(4,6-디-tert-부틸페닐)-2-에틸헥실포스파이트(아사히덴카코교사제, 상품명: 아데카스타브 HP-10), 트리스(2,4-디-tert-부틸페닐포스파이트)(아사히덴카코교사제, 상품명: 아데카스타브 2112), 4,4'-부틸리덴-비스(6-tert-부틸-3-메틸페닐-디트리데실포스파이트)(아사히덴카코교사제, 상품명: 아데카스타브 260), 헥사알킬 또는 [트리알킬(C=8~18)트리스(알킬(C=8,9)페닐)]1,1,3-트리스(3-t-부틸-6-메틸-4-옥시페닐)-3-메틸프로판트리포스파이트(아사히덴카코교사제, 상품명: 아데카스타브 522A), 디 또는 모노(디노닐페닐)모노 또는 디(p-노닐페닐)포스파이트(아사히덴카코교사제, 상품명: 아데카스타브 329K), 트리스노닐페닐포스파이트(아사히덴카코교사제, 상품명: 아데카스타브 1178), (1-메틸에틸리덴)-디-4,1-페닐렌-테트라-C12-15-알킬포스파이트(아사히덴카코교사제, 상품명: 아데카스타브 1500), 2-에틸헥실-디페닐포스파이트(아사히덴카코교사제, 상품명: 아데카스타브 C), 디페닐이소데실포스파이트(아사히덴카코교사제, 상품명: 아데카스타브 135A), 트리이소데실포스파이트(아사히덴카코교사제, 상품명: 아데카스타브 3010), 트리페닐포스파이트(아사히덴카코교사제, 상품명: TPP), 수소 첨가 비스페놀A·펜타에리스리톨포스파이트 폴리머(쥬호쿠카가쿠교사제, 상품명: JPH3800) 등을 들 수 있다.
- <33> 그 중에서도, 펜타에리스리톨디포스파이트(PEP24G), 비스(2,6-디-tert-부틸-4-메틸페닐)펜타에리스리톨-디-포스파이트(PEP36, PEP-36Z), 트리스(2,4-디-tert-부틸페닐포스파이트)(2112), 수소 첨가 비스페놀A·펜타에리스리톨포스파이트 폴리머(JPH3800) 등이 보다 바람직하다. 이들은 1종으로 사용해도 좋고, 2종 이상 조합해서 사용해도 좋다.
- <34> 포스파이트계 유기 화합물의 배합량은 생분해성 폴리에스테르 수지 100질량부에 대해서 0.01~5질량부인 것이 필요하며, 바람직하게는 0.05~2질량부이다. 0.01 질량부 미만에서는 본 발명의 목적으로 하는 착색의 억제나 내열, 내습열성이 얻어지지 않고, 5질량부를 초과하면 포스파이트계 유기 화합물의 분해에 의한 수지 조성물의 물성의 저하가 발생한다.
- <35> 본 발명의 수지 조성물에 있어서는 포스파이트계 유기 화합물에 추가해서 힌더드 페놀계 화합물, 벤조트리아졸계 화합물, 트리아진계 화합물 및 힌더드 아민계 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 첨가제를 더 함유할 수 있다. 이 첨가제를 함유함으로써 포스파이트계 유기 화합물을 단독으로 사용하는 경우와 동등한 효과를 얻을 수 있기 때문에 이 첨가제는 포스파이트계 유기 화합물의 함유량이 규제 등에 의해 제한되는 경우에 유용하다. 이 첨가제를 사용하는 경우에 이 첨가제와 포스파이트계 유기 화합물을 함유시킨 합계의 배합량은 생분해성 폴리에스테르 수지 100질량부에 대해서 0.01~5질량부인 것이 필요하며, 바람직하게는 0.05~2질량부이다. 0.01질량부 미만에서는 본 발명의 목적으로 하는 착색의 억제나 내열, 내습열성이 얻어지지 않고, 5질량부

를 초과하면 이들 화합물이나 분해물에 의한 물성의 저하나 착색이 발생하는 일 있다.

- <36> 본 발명에 있어서의 힌더드 페놀 화합물로서는 예를 들면, 펜타에리스리톨 테트라키스[3-(3,5-디-tert-부틸-히드록시페닐)프로피오네이트](치바스페셜리티케미컬즈사제, 상품명: IRGANOX1010), 티오디에틸렌비스[3-(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트](치바스페셜리티케미컬즈사제, 상품명: IRGANOX1035), 옥타데실-3-(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트(치바스페셜리티케미컬즈사제, 상품명: IRGANOX1076), N,N'-헥산-1,6-디일비스[3-(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페닐)프로피오나미드](치바스페셜리티케미컬즈사제, 상품명: IRGANOX1098), 벤젠프로판산, 3,5-비스(1,1-디메틸에틸)-4-히드록시, C7-C9 측쇄 알킬에스테르(치바스페셜리티케미컬즈사제, 상품명: IRGANOX1135), 2,4-디메틸-6-(1-메틸펜타데실)페놀(치바스페셜리티케미컬즈사제, 상품명: IRGANOX1141), 디에틸[{3,5-비스(1,1-디메틸에틸)-4-히드록시페닐}메틸]포스포네이트(치바스페셜리티케미컬즈사제, 상품명: IRGANOX1222), 3,3',3'',5,5',5''-헥사-tert-부틸-a,a',a''-(메시틸렌-2,4,6-트리일)트리-p-크레졸(치바스페셜리티케미컬즈사제, 상품명: IRGANOX1330), 칼슘디에틸비스[[[3,5-비스(1,1-디메틸에틸)-4-히드록시페닐]메틸]포스포네이트]와 폴리에틸렌 왁스의 혼합물(치바스페셜리티케미컬즈사제, 상품명: IRGANOX1425WL), 4,6-비스(옥틸티오메틸)-o-크레졸(치바스페셜리티케미컬즈사제, 상품명: IRGANOX1520L), 에틸렌비스(옥시에틸렌)비스[3-(tert-부틸-4-히드록시-m-톨릴)프로피오네이트](치바스페셜리티케미컬즈사제, 상품명: IRGANOX245), 1,6-헥산디올-비스[3(3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트](치바스페셜리티케미컬즈사제, 상품명: IRGANOX259), 1,3,5-트리스(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시벤질)이소시아눌산(치바스페셜리티케미컬즈사제, 상품명: IRGANOX3114), 1,3,5-트리스[(4-tert-부틸-3-히드록시-2,6-크실릴)메틸]-1,3,5-트리아진-2,4,6(1H,3H,5H)-트리온(치바스페셜리티케미컬즈사제, 상품명: IRGANOX3790), N-페닐벤젠아민과 2,4,4-트리메틸펜텐의 반응 생성물(치바스페셜리티케미컬즈사제, 상품명: IRGANOX5057), 6-(4-히드록시-3-5-디-t-부틸아닐리노)-2,4-비스옥틸티오-1,3,5-트리아진(치바스페셜리티케미컬즈사제, 상품명: IRGANOX565), 1,3,5-트리스(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시벤질)이소시아눌산(아사히덴카코교사제, 상품명: 아데카스타브 A0-20), 1,1,3-트리스(2-메틸-4-히드록시-5-tert-부틸페닐)부탄(아사히덴카코교사제, 상품명: 아데카스타브 A0-30), 4,4'-부틸리덴비스(6-tert-부틸-3-메틸페놀)(아사히덴카코교사제, 상품명: 아데카스타브 A0-40), 3-(4'-히드록시-3',5'-디-tert-부틸페닐)프로피온산-n-옥타데실(아사히덴카코교사제, 상품명: 아데카스타브 A0-50), 펜타에리스리톨테트라키스[3-(3',5'-디-tert-부틸-4'-히드록시페닐)프로피오네이트](아사히덴카코교사제, 상품명: 아데카스타브 A0-60), 트리에틸렌글리콜비스[3-(3-t-부틸-4-히드록시-5-메틸페닐)프로피오네이트](아사히덴카코교사제, 상품명: 아데카스타브 A0-70), 3,9-비스[1,1-디메틸-2-[β-(3-t-부틸-4-히드록시-5-메틸페닐)프로피오닐옥시]에틸]2,4,8,10-테트라옥사스피로[5,5]-운데칸(아사히덴카코교사제, 상품명: 아데카스타브 A0-80), 1,3,5-트리메틸-2,4,6-트리스(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시벤질)벤젠(아사히덴카코교사제, 상품명: 아데카스타브 A0-330), 2,2-옥사미드비스-[에틸-3-(3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트](Crompton-Uniroyal Chemical사제, 상품명: 나우가드 XL-1) 등을 들 수 있다.
- <37> 그 중에서도 특히, 펜타에리스리톨테트라키스[3-(3,5-디-tert-부틸-히드록시페닐)프로피오네이트](IRGANOX1010), 1,3,5-트리메틸-2,4,6-트리스(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시벤질)벤젠(A0-330) 등이 바람직하게 사용된다. 이들은 1종으로 사용해도 2종 이상 조합해서 사용해도 좋다.
- <38> 벤조트리아졸계 화합물로서는 예를 들면, 2-(2'-히드록시-5'-메틸페닐)벤조트리아졸(치바스페셜리티케미컬즈사제, 상품명: TINUVINP), 2-(2H-벤조트리아졸-2-일)-4,6-비스(1-메틸-1-페닐에틸)페놀(치바스페셜리티케미컬즈사제, 상품명: TINUVIN234), 2-(2'-히드록시-3'-t-부틸-5'-메틸페닐)-5-클로로벤조트리아졸(치바스페셜리티케미컬즈사제, 상품명: TINUVIN326)을 들 수 있다.
- <39> 트리아진계 화합물로서는 예를 들면, 2-(4,6-디페닐-1,3,5-트리아진-2-일)-5-[(헥실)옥시]-페놀(치바스페셜리티케미컬즈사제, 상품명: TINUVIN1577FF)이나, 2-[4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진-2-일]-5-(옥틸옥시)페놀(사이테크인더스트리즈사제, 상품명: UV-1164) 등을 들 수 있다.
- <40> 힌더드 아민 화합물로서는 예를 들면, 폴리[6-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)아미노-1,3,5트리아진-2,4-디일]{(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)이미노}헥사메틸렌{(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)이미노}(치바스페셜리티케미컬즈사제, 상품명: CHIMASSORB944FDL) 등을 들 수 있다.
- <41> 본 발명의 생분해성 수지 조성물은 60℃, 상대 습도 95%의 조건하에 있어서 300시간 경과시킨 처리후의 강도 유지율이 60%이상인 것이 바람직하다. 여기에서의 강도 유지율이란, 수지 조성물을 이용해서 시험편을 제작하고, ASTM-790에 기초해서 측정하여 처리 전후의 굽힘 파단 강도의 유지율을 산출한 것이다.



- <42> 본 발명의 수지 조성물은 색조가 우수한 것이며, YI값이 25이하인 것이 바람직하다. YI값이 이 값보다 크면, 예를 들면 동수지 조성물에 의해 성형된 성형체의 상품 가치가 낮은 것으로 된다. 여기에서 말하는 YI값이란, 3차 극값으로부터 산출한 황색도를 말한다. YI값이 클수록 황색도가 강한 것을 나타내고, YI값이 작을수록 황색도가 약한 것을 나타낸다.
- <43> 본 발명의 수지 조성물을 제조할 때의 카르보다이미드 화합물, 포스파이트계 유기 화합물, 상술한 첨가제의 첨가 방법으로서 일반적인 혼련기를 이용해서 생분해성 폴리에스테르 수지와 이들을 용융 혼련하는 방법, 생분해성 폴리에스테르를 형성하는 모노머에 대해서 이들을 소정량 존재시킨 상태로 모노머를 중합함으로써, 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물을 얻는 방법 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 생분해성 폴리에스테르 수지의 분자량의 저하가 적은 것이나, 첨가의 간편성 등의 이유에서 전자의 방법이 바람직하다.
- <44> 본 발명의 수지 조성물을 제조할 때의 증상 규산염의 첨가 방법으로서 생분해성 폴리에스테르 수지의 중합시에 첨가하는 방법, 용융 혼련시에 첨가하는 방법, 성형품의 성형시에 첨가하는 방법 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 용융 혼련시 또는 성형품의 성형시에 첨가하는 것이 바람직하다. 용융 혼련시나 성형품의 성형시에 첨가하는 경우에는 수지와 증상 규산염을 미리 드라이 블렌드해두고 나서 일반적인 혼련기나 성형기에 공급하는 방법이나, 사이드 피더를 이용해서 혼련의 도중에 증상 규산염을 첨가하는 방법 등을 들 수 있다.
- <45> 용융 혼련에 있어서는 단축 압출기, 2축 압출기, 롤혼련기, 브라랜더 등의 일반적인 혼련기를 사용할 수 있다. 증상 규산염이나, 카르보다이미드 화합물이나, 포스파이트계 유기 화합물이나, 상술한 첨가제의 분산성의 향상을 위해서는 2축 압출기를 사용하는 것이 바람직하다.
- <46> 생분해성 폴리에스테르 수지 중의 증상 규산염의 분산성을 향상시키기 위해서 스테아린산 마그네슘, 인산에스테르계 계면활성제, 몬탄산의 부분 비누화 에스테르 등을 첨가해도 좋다. 이 분산성의 향상을 위해서 수지를 무수 말레인산 등으로 변성해서 극성기를 도입해도 좋다.
- <47> 본 발명의 수지 조성물에는 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위에 있어서, 본 발명에서 규정한 이외의 열안정제, 산화 방지제, 안료, 내후제, 난연제, 가소제, 활제, 이형제, 대전 방지제, 충전제, 분산제 등을 첨가해도 좋다. 열안정제나 산화 방지제로서는 예를 들면, 유탄 화합물, 동 화합물, 알칼리 금속의 할로겐화물 혹은 이들의 혼합물을 사용할 수 있다. 이들 첨가제는 일반적으로 용융 혼련시 혹은 중합시에 첨가된다. 충전제 중 무기 충전제로서는 탱크, 탄산칼슘, 탄산아연, 규회석, 실리카, 알루미늄, 산화마그네슘, 규산칼슘, 알루미늄 나트륨, 알루미늄 칼슘, 알루미늄규산 나트륨, 규산 마그네슘, 유리 벌룬, 카본블랙, 산화아연, 3산화안티몬, 제올라이트, 하이드로탈사이트, 금속 섬유, 금속 위스커, 세라믹 위스커, 티탄산 칼륨, 질화 붕소, 그래파이트, 유리 섬유, 탄소 섬유 등을 들 수 있다. 충전제 중 유기 충전제로서는 전분, 셀룰로오스 미립자, 목분, 비지, 벼, 밀기울, 케나프 등의 천연에 존재하는 폴리머나, 이들의 변성품을 들 수 있다.
- <48> 본 발명의 생분해성 수지 조성물에는 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 한, 폴리아미드(나일론), 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리부타디엔, 폴리스티렌, AS 수지, ABS 수지, 폴리(아크릴산), 폴리(아크릴산에스테르), 폴리(메타크릴산), 폴리(메타크릴산에스테르), 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌나프탈레이트, 폴리카보네이트 및 이들의 공중합체 등의 비생분해성 수지를 첨가해도 좋다.
- <49> 본 발명의 수지 조성물은 사출 성형, 블로우 성형, 압출 성형 등의 공지의 성형 방법에 의해 각종 성형체로 할 수 있다.
- <50> 사출 성형법으로서 일반적인 사출 성형법 외에 가스 사출 성형, 사출 프레스 성형 등을 채용할 수 있다. 사출 성형시의 실린더 온도 즉 성형 온도는 폴리유산의 용점(Tm) 이상 또는 유동 개시 온도 이상인 것이 필요하며, 바람직하게는 180~230℃, 더욱 바람직하게는 190~220℃의 범위이다. 성형 온도가 너무 낮으면, 수지의 유동성의 저하에 의해 성형 불량이나 성형 장치의 과부하에 빠지기 쉽다. 반대로 성형 온도가 너무 높으면, 폴리유산이 분해되어 성형체의 강도 저하, 성형체의 착색 등의 문제가 발생되기 쉽다. 한편, 금형 온도는 수지 조성물의 유리 전이 온도(Tg)이하로 하는 경우에는 (Tg-10℃)이하가 바람직하다. 또한, 성형품의 강성이나 내열성의 향상을 목적으로 해서 결정화를 촉진하기 위해서 금형 온도를 Tg 이상 또한 (Tm-30℃)이하로 할 수도 있다.
- <51> 블로우 성형법으로서 예를 들면, 원료 칩으로부터 직접 성형을 행하는 다이렉트 블로우법이나, 우선 사출 성형으로 예비 성형체(바닥이 있는 패리슨)를 성형한 후에 블로우 성형을 행하는 사출 블로우 성형법, 그리고 연신 블로우 성형법 등을 들 수 있다. 사출 블로우 성형법으로서 예비 성형체의 성형후에 연속해서 블로우 성형을 행하는 핫패리슨법, 일단 예비 성형체를 냉각해서 인출하고 나서 재차 가열해서 블로우 성형을 행하는 콜드 패리슨법 중 어느 방법이나 채용할 수 있다.

- <52> 압출 성형법으로서는 T다이법, 환다이법 등을 적용할 수 있다. 압출 성형 온도는 원료의 폴리유산의 용점(T<sub>m</sub>) 이상 또는 유동 개시 온도 이상인 것이 필요하며, 바람직하게는 180~230℃, 더욱 바람직하게는 190~220℃의 범위이다. 성형 온도가 너무 낮으면, 조업이 불안정해지거나, 과부하에 빠지기 쉽고, 반대로 성형 온도가 너무 높으면, 폴리유산 성분이 분해되어 압출 성형체의 강도 저하나 착색 등의 문제가 발생되기 쉬워진다. 압출 성형에 의해 시트나 파이프 등을 제작할 수 있다.
- <53> 압출 성형법에 의해 얻어진 시트 또는 파이프의 구체적 용도로서는 딥드로잉 성형용 원반 시트, 배치식 발포용 원반 시트, 크레딧 카드 등의 카드류, 깔개, 클리어 파일, 스트로, 농업·원예용 경질 파이프 등을 들 수 있다. 시트는 진공 성형, 압공 성형, 진공 압공 성형 등의 딥드로잉 성형을 더 행함으로써 식품용 용기, 농업·원예용 용기, 블리스터팩 용기, 프레스스루팩 용기 등을 제조할 수 있다. 딥드로잉 성형 온도 및 열처리 온도는 (T<sub>g</sub>+20℃)~(T<sub>g</sub>+100℃)인 것이 바람직하다. 딥드로잉 온도가 (T<sub>g</sub>+20℃)미만에서는 딥드로잉이 곤란해지고, 반대로 딥드로잉 온도가 (T<sub>g</sub>+100℃)를 초과하면, 폴리유산이 분해되어 두께 편차가 발생하거나, 배향이 붕괴되어 내충격성이 저하되는 경우가 있다. 식품용 용기, 농업·원예용 용기, 블리스터팩 용기, 프레스스루팩 용기의 형태는 특별히 한정되지 않는다. 그러나, 식품, 물품, 약품 등을 수용하기 위해서는 깊이 2mm이상으로 딥드로잉되어 있는 것이 바람직하다. 용기의 두께는 특별히 한정되지 않지만, 강력하다는 점에서 50μm이상인 것이 바람직하고, 150~500μm인 것이 보다 바람직하다. 식품용 용기의 구체적 예로서는 생선 식품의 트레이, 인스턴트 식품 용기, 패스트 푸드 용기, 도시락 등을 들 수 있다. 농업·원예용 용기의 구체예로서는 육묘 포트 등을 들 수 있다. 블리스터팩 용기의 구체적 예로서는 식품 포장 용기를 들 수 있다. 또한, 그 이외에도 사무 용품, 완구, 건전지 등의 다양한 상품군의 포장 용기를 들 수 있다.
- <54> 본 발명의 수지 조성물을 이용해서 제조되는 기타 성형품으로서 접시, 공기, 화분, 젓가락, 스푼, 포크, 나이프 등의 식기; 유동체용 용기; 용기용 캡; 자, 필기구, 클리어 케이스, CD 케이스 등의 사무 용품; 부엌용 삼각 코너, 쓰레기통, 세면기, 칫솔, 빗, 행거 등의 일용품; 화분, 육묘 포트 등의 농업·원예용 자재; 플라모델 등의 각종 완구류; 에어컨 패널, 각종 케이스체 등의 전화 제품용 수지 부품;범퍼, 인스트루먼트 패널, 도어트림 등의 자동차용 수지 부품 등을 들 수 있다. 유동체용 용기의 형태는 특별히 한정되지 않지만, 유동체를 수용하기 위해서는 깊이 20mm이상으로 성형되어 있는 것이 바람직하다. 용기의 두께는 특별히 한정되지 않지만, 강력하다는 점에서 0.1mm이상인 것이 바람직하고, 0.1~5mm인 것이 보다 바람직하다. 유동체용 용기의 구체예로서는, 유제품이나 청량 음료수나 주류 등의 음료용 컵 및 음료용 병; 간장, 소스, 마요네즈, 케첩, 식용유 등의 조미료의 일시 보존 용기; 샴푸, 린스 등의 용기; 화장품용 용기; 농약용 용기 등을 들 수 있다.
- <55> 본 발명의 수지 조성물로 이루어지는 성형품은 열처리를 실시함으로써 결정화를 촉진시키고, 내열성을 향상시킬 수도 있다. 열처리 온도는 통상 T<sub>g</sub>이상 T<sub>m</sub>이하이다.
- <56> 본 발명의 수지 조성물은 섬유로 할 수도 있다. 그 제작 방법은 특별히 한정되지 않지만, 용해 방사하고, 연신하는 방법이 바람직하다. 용해 방사 온도로서는 160℃~260℃가 바람직하다. 160℃미만에서는 용융 압출이 곤란해지는 경향이 있고, 한편, 250℃를 초과하면 분해가 현저해져 고강도의 섬유가 얻어지기 어려워지는 경향이 있다. 용해 방성한 섬유 사조는 목적으로 하는 섬유 직경으로 되도록 T<sub>g</sub>이상의 온도에서 연신시키면 좋다. 얻어진 섬유는 의료용 섬유, 산업자재용 섬유, 단섬유 부직포용 섬유 등으로서 이용된다.
- <57> 본 발명의 수지 조성물은 장섬유 부직포로 전개할 수도 있다. 그 제작 방법은 특별히 한정되지 않지만, 수지 조성물을 고속 방사법에 의해 섬유로 하고, 이 섬유를 퇴적해서 웹화하고, 또한 열압접 등의 수단을 이용해서 포백화하는 방법을 들 수 있다.
- <58> (실시예)
- <59> 이하, 본 발명을 실시예에 의해 더욱 구체적으로 설명한다. 단, 본 발명은 하기의 실시예에만 한정되는 것은 아니다.
- <60> [측정법 등]
- <61> 하기의 실시예 및 비교예의 평가에 사용한 측정법 등은 다음과 같다.
- <62> (1) 굽힘 파단 강도:
- <63> 수지 조성물을 사출 성형해서 150mm×13mm×3mm의 성형편을 얻고, 이것을 어닐 처리한 것을 시료로 했다. 이 시료에 ASTM-790에 준해서 변형 속도 1mm/분으로 하중을 가해서 굽힘 파단 강도를 측정했다. 성형편의 제작 조건은 하기와 같다.

- <64> 사출 성형 조건: 사출 성형기(도시바키카이사제, IS-80G형)를 사용해서 실린더 온도 190~170℃, 금형 온도 15℃, 사출압 60%, 사출 시간 20초, 냉각 시간 20초, 인터벌 2초로 했다. 금형은 ASTM 규격의 1/8인치 3점 굽힘 · 덤벨 시험편용 금형을 사용했다.
- <65> 어닐 처리 조건: 120℃의 오븐중에서 30분간 가열했다.
- <66> (2) 내가수분해성 평가:
- <67> 항온 항습기(야마토카가쿠사제, IG400형)를 이용해서, (1)과 마찬가지로 사출 성형후에 어닐 처리해서 얻은 시료를 온도 60℃, 상대 습도 95%의 환경하에 300시간 및 500시간 보존하고, 그 후에 (1)과 마찬가지로 해서 굽힘 파단 강도를 측정함과 아울러, 강도 유지율을 산출함으로써 내가수분해성을 평가했다.
- <68> 강도 유지율(%)은,
- <69> (강도 유지율)=(처리후의 강도)/(처리전의 강도)×100
- <70> 으로 해서 산출했다.
- <71> (3) 황색도(YI값):
- <72> 니혼덴쇼쿠코교사제의 색차계 Z-Σ90형을 사용했다. 세로 3mm×가로 3mm×두께 1.5mm의 펠릿을 직경 30mm×길이 12mm의 유리셀에 충전해서 측정했다.
- <73> (4) 외관:
- <74> 육안 평가를 행하여 외관에 전혀 변화가 없으면 우수함(◎), 약간의 백화가 있지만 금속염이나 저분자량물의 석출이 없으면 양호(○), 금속염이나 저분자량물이 석출되어 있는 경우를 불량(×)으로 했다.
- <75> (5) 산소 투과 계수:
- <76> 수지 조성물 펠릿을 한쌍의 알루미늄판으로 끼우고 190℃에서 150초간 열프레스하고, 그 직후에 25℃에서 20초간 냉프레스함으로써, 시트상의 시료(두께 200~300μm)를 제작하고, 이것을 20℃, 상대 습도 90%의 조건하에서 미리 24시간 조습해 둔 것을 측정 샘플로 했다. 이 측정 샘플에 대해서 차압식 가스·기체 투과율 측정 장치(Yanaco사제, GTR-30XAU형)를 이용해서 차압법으로 산소 투과도를 측정했다. 산소 투과 계수(ml·mm/m<sup>2</sup>·day·MPa)는
- <77> (산소 투과 계수)=(산소 투과도)×(샘플 두께)
- <78> 로부터 산출했다. 산소 투과 계수의 값은 가스 배리어성의 지표가 되는 것이며, 작을수록 가스 배리어성이 양호한 것을 나타낸다.
- <79> [원료]
- <80> 다음에 하기의 실시예, 비교예에 있어서 사용한 각종 원료를 나타낸다.
- <81> (1) 생분해성 수지
- <82> 수지A: 폴리유산(카길다우사제, 상품명: NatureWorks, 중량 평균 분자량(MW) 190,000, 용점 170℃)
- <83> 수지B: 테레프탈산/아디핀산/1,4-부탄디올 공중합체(BASF사제, 상품명: 에코프렉스, 용점 108℃, 멜트 플로우레이트(MFR) 5g/10분(190℃, 하중 2.16kg))
- <84> (2) 카르보다이미드 화합물
- <85> CDI: N,N'-디-2,6-디이소프로필페닐카르보다이미드(스미카바이엘우레탄사제, 상품명: 스타바크졸I)
- <86> (3) 포스파이트계 유기 화합물
- <87> PEP-36: 비스(2,6-디-tert-부틸-4-메틸페닐)-펜타에리스리톨-디-포스파이트(아사히덴카코교사제, 상품명: 아테카스타브 PEP36)
- <88> JPH3800: 수소 첨가 비스페놀A·펜타에리스리톨포스파이트 폴리머(쇼호쿠카가쿠교사제, 상품명: JPH3800)
- <89> 2112: 트리스(2,4-디-tert-부틸페닐포스파이트)(아사히덴카코교사제, 상품명: 아테카스타브 2112)

- <90> (4) 힌더드 페놀계 화합물
- <91> A0-330: 1,3,5-트리메틸-2,4,6-트리스(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시벤질)벤젠(아사히덴카코교사제, 상품명: 아테카스타브 A0-330)
- <92> XL-1: 2,2-옥사미드비스-[에틸-3-(3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트](Crompton-Uniroyal Chemical 사제, 상품명: 나우가도 XL-1)
- <93> (5) 벤조트리아졸계 화합물
- <94> T-234: 2-(2H-벤조트리아졸-2-일)-4-6-비스(1-메틸-1-페닐에틸)페놀(치바스페셜리티케미컬즈사제, 상품명: TINUVIN234)
- <95> T-326: 2-(2'-히드록시-3'-t-부틸-5'-메틸페닐)-5-클로로벤조트리아졸(치바스페셜리티케미컬즈사제, 상품명: TINUVIN326)
- <96> (6) 트리아진계 화합물
- <97> UV-1164: 2-[4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진-2-일]-5-(옥틸옥시)페놀(사이테크인더스트리즈사제, 상품명:UV-1164)
- <98> (7) 힌더드 아민계 화합물
- <99> CHIMASSOR: 폴리[ $\{6-(1,1,3,3\text{-테트라메틸부틸})\text{아미노}-1,3,5\text{-트리아진}-2,4\text{-디일}\}\{2,2,6,6\text{-테트라메틸}-4\text{-피페리딜}\}$ 이미노}헥사메틸렌 $\{2,2,6,6\text{-테트라메틸}-4\text{-피페리딜}\}$ 이미노}(치바스페셜리티케미컬즈사제, 상품명: CHIMASSORB944FDL)
- <100> (8) 층상 규산염
- <101> MEE: 층간 이온이 디히드록시에틸메틸도데실암모늄 이온으로 치환된 팽윤성 합성 불소 운모(코프케미컬사제, 상품명: 소마시프 MEE, 평균 입경 6.2 $\mu\text{m}$ )
- <102> MTE: 층간 이온이 메틸트리옥틸암모늄 이온으로 치환된 팽윤성 합성 불소 운모(코프케미컬사제, 상품명: 소마시프 MEE, 평균 입경 6.2 $\mu\text{m}$ )
- <103> [수지의 제조]
- <104> 용융 혼련을 위해서 이케가이사제 PCM-30형 2축 압출기를 사용했다. 스크류 직경은 30mm, 평균 홈 깊이는 2.5mm 였다.
- <105> 실시예1
- <106> 100질량부의 수지A와, 2질량부의 CDI와, 4질량부의 MEE와, 0.5질량부의 PEP 36을 드라이 블렌드해서 190 $^{\circ}\text{C}$ , 스크류 회전수 200rpm(=3.3rps), 체류 시간 1.6분으로 용융 혼련을 행하고, 압출하여 펠릿상으로 가공하고, 건조시켜 수지 조성물을 얻었다. 얻어진 조성물의 물성과 내가수분해성의 평가 결과를 표 1에 나타낸다.
- <107> 실시예2~22, 비교예1~11
- <108> 각 성분 및 그 배합 비율을 표 1에 나타내는 바와 같이 변화시켰다. 그리고, 그 이외는 실시예1과 마찬가지로 해서 조성물을 얻었다. 얻어진 조성물의 물성과 내가수분해성의 평가 결과를 표 1에 나타낸다.
- <109> 실시예21, 비교예10에 있어서는, 각각 펠릿상의 수지A 90질량부와 수지B 10질량부를 압출기에의 공급전에 드라이 블렌드해서 사용했다.

