



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2011년11월07일
 (11) 등록번호 10-1080735
 (24) 등록일자 2011년11월01일

(51) Int. Cl.
C08L 67/00 (2006.01) *C08L 33/08* (2006.01)
C08L 33/10 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2006-7016953
 (22) 출원일자(국제출원일자) 2004년03월04일
 심사청구일자 2008년12월30일
 (85) 번역문제출일자 2006년08월23일
 (65) 공개번호 10-2007-0005603
 (43) 공개일자 2007년01월10일
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2004/002758
 (87) 국제공개번호 WO 2005/085346
 국제공개일자 2005년09월15일
 (56) 선행기술조사문헌
 JP2003128901 A
 JP2003286360 A

(73) 특허권자
유니티카 가부시끼가이사
 일본 효고켄 아마가사끼시 히가시혼마찌 1쥬메 5
 0반지

(72) 발명자
마츠오카 후미오
 일본 교토후 우지시 우지 코자쿠라 23 유니티카
 가부시끼가이사츄오켄큐쇼 나이

우에다 카즈에
 일본 교토후 우지시 우지 코자쿠라 23 유니티카
 가부시끼가이사츄오켄큐쇼 나이
 (뒷면에 계속)

(74) 대리인
하영욱, 하상구

전체 청구항 수 : 총 10 항

심사관 : 김란

(54) 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물, 그 제조방법, 및그들로부터 얻어지는 발포체 및 성형체

(57) 요약

생분해성 폴리에스테르 수지 조성물이다. 지방족 폴리에스테르(A) 100질량부에 대하여 (메타)아크릴산에스테르(B1) 및/또는 글리시딜에테르(B2)를 0.01~5질량부 함유하는 열가소성 중합체로 구성되고, 겔화지수 1이 0.1%이상이며 또한 겔화지수 2가 0.5%이하이다.

(72) 발명자

마츠모토 타츠야

일본 교토후 우지시 우지 코자쿠라 23 유니티카 가
부시끼가이사츄옌큐쇼 나이

오오기 유타카

일본 교토후 우지시 우지 코자쿠라 23 유니티카 가
부시끼가이사츄옌큐쇼 나이

특허청구의 범위

청구항 1

지방족 폴리에스테르(A) 100질량부에 대하여 (메타)아크릴산에스테르(B1) 및/또는 글리시딜에테르(B2)를 0.01~5 질량부 함유하는 열가소성 중합체로 구성되고, 겔화지수 1이 0.1%이상이며 또한 겔화지수 2가 0.5%이하인 것을 특징으로 하는 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물.

단, 겔화지수 1 및 겔화지수 2는 하기와 같이 정의되는 값이다: 2개의 300ml의 플라스크에 수지 조성물 시료 10g을 정평하고, 각 플라스크에 250ml의 클로로포름을 개별적으로 넣어 20℃, 대기압하에서 12시간 교반 용해한다. 그리고, 1480메쉬의 금속망과 200메쉬의 금속망을 갖는 흡인 여과장치를 이용해서, 얻어진 2개의 플라스크의 용액에 대해서 금속망별 여과처리를 행한다. 여과에 의해 얻어진 금속망 상의 여과처리물을 진공건조기에 의해 70℃ 중, 101.3kPa(760토르(torr))의 조건하에서 8시간 건조한다. 얻어진 건조물의 질량W1(1480메쉬 여과), W2(200메쉬 여과)를 측정한다. 질량W1의 용해 전의 시료질량W0에 대한 질량비율(W1/W0×100)%를 겔화지수 1로 하고, 질량W2의 용해 전의 시료질량W0에 대한 질량비율(W2/W0×100)%를 겔화지수 2로 한다.

청구항 2

제1항에 있어서, 지방족 폴리에스테르(A)가 폴리유산계 중합체인 것을 특징으로 하는 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, 용융점도가 용융지수값으로 0.2~10g/10분인 것을 특징으로 하는 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물.

청구항 4

삭제

청구항 5

지방족 폴리에스테르(A)와, (메타)아크릴산에스테르(B1) 및/또는 글리시딜에테르(B2)와, 유기과산화물(C)을 용융 혼련함으로써, 지방족 폴리에스테르(A) 100질량부에 대하여, (메타)아크릴산에스테르(B1) 및/또는 글리시딜에테르(B2)를 0.01~5질량부 함유하는 열가소성 중합체로 구성되고, 겔화지수 1이 0.1%이상이며 또한 겔화지수 2가 0.5%이하인 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물을 얻는 제조방법에 있어서, 지방족 폴리에스테르(A)를 용융 혼련시키고, 이 지방족 폴리에스테르(A)의 용융 혼련 중에, (메타)아크릴산에스테르(B1) 및/또는 글리시딜에테르(B2)와, 유기과산화물(C)의 용해액 또는 분산액을 주입해서 교반 혼련하는 것을 특징으로 하는 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물의 제조방법.

단, 겔화지수 1 및 겔화지수 2는 하기와 같이 정의되는 값이다: 2개의 300ml의 플라스크에 수지 조성물 시료 10g을 정평하고, 각 플라스크에 250ml의 클로로포름을 개별적으로 넣어 20℃, 대기압하에서 12시간 교반 용해한다. 그리고, 1480메쉬의 금속망과 200메쉬의 금속망을 갖는 흡인 여과장치를 이용해서, 얻어진 2개의 플라스크의 용액에 대해서 금속망별 여과처리를 행한다. 여과에 의해 얻어진 금속망 상의 여과처리물을 진공건조기에 의해 70℃ 중, 101.3kPa(760토르(torr))의 조건하에서 8시간 건조한다. 얻어진 건조물의 질량W1(1480메쉬 여과), W2(200메쉬 여과)를 측정한다. 질량W1의 용해 전의 시료질량W0에 대한 질량비율(W1/W0×100)%를 겔화지수 1로 하고, 질량W2의 용해 전의 시료질량W0에 대한 질량비율(W2/W0×100)%를 겔화지수 2로 한다.

청구항 6

지방족 폴리에스테르(A)와, (메타)아크릴산에스테르(B1) 및/또는 글리시딜에테르(B2)와, 유기과산화물(C)을 용융 혼련함으로써, 지방족 폴리에스테르(A) 100질량부에 대하여, (메타)아크릴산에스테르(B1) 및/또는 글리시딜에테르(B2)를 0.01~5질량부 함유하는 열가소성 중합체로 구성되고, 겔화지수 1이 0.1%이상이며 또한 겔화지수 2가 0.5%이하인 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물을 얻는 제조방법에 있어서, 지방족 폴리에스테르(A)와 유기과산화물(C)을 용융 혼련시키고, 이 지방족 폴리에스테르(A)와 유기과산화물(C)의 용융 혼련 중에, (메타)아크릴산에스테르(B1) 및/또는 글리시딜에테르(B2)의 용해액 또는 분산액을 주입해서 교반 혼련하는 것을 특징으로

하는 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물의 제조방법.

단, 겔화지수 1 및 겔화지수 2는 하기와 같이 정의되는 값이다: 2개의 300ml의 플라스크에 수지 조성물 시료 10g을 정평하고, 각 플라스크에 250ml의 클로로포름을 개별적으로 넣어 20℃, 대기압하에서 12시간 교반 용해한다. 그리고, 1480메쉬의 금속망과 200메쉬의 금속망을 갖는 흡인 여과장치를 이용해서, 얻어진 2개의 플라스크의 용액에 대해서 금속망별 여과처리를 행한다. 여과에 의해 얻어진 금속망 상의 여과처리물을 진공건조기에 의해 70℃ 중, 101.3kPa(760토르(torr))의 조건하에서 8시간 건조한다. 얻어진 건조물의 질량W1(1480메쉬 여과), W2(200메쉬 여과)를 측정한다. 질량W1의 용해 전의 시료질량W0에 대한 질량비율(W1/W0×100)%를 겔화지수 1로 하고, 질량W2의 용해 전의 시료질량W0에 대한 질량비율(W2/W0×100)%를 겔화지수 2로 한다.

청구항 7

제5항 또는 제6항에 있어서, 혼련기를 사용하고, 이 혼련기에 있어서의 지방족 폴리에스테르(A)가 용융된 후의 위치에 압력저하 영역을 형성해서, 이 압력저하 영역에서 주입을 행하고, 상기 혼련기에 있어서의 상기 주입을 행하는 위치 및/또는 이 위치보다 용융수지의 진행방향의 흐름을 따른 하류측에 있어서, 최종적으로 얻어지는 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물의 겔화지수 1이 0.1%이상이고 또한 겔화지수 2가 0.5%이하로 되도록, (메타)아크릴산에스테르(B1) 및/또는 글리시딜에테르(B2)를 교반 혼련하는 것을 특징으로 하는 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물의 제조방법.

청구항 8

제1항 내지 제3항 중 어느 한항에 기재된 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물을 발포 성형해서 얻어지는 것을 특징으로 하는 생분해성 수지 발포체.

청구항 9

제1항 내지 제3항 중 어느 한항에 기재된 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물을 압출 성형해서 얻어지는 것을 특징으로 하는 생분해성 수지 성형체.

청구항 10

제1항 내지 제3항 중 어느 한항에 기재된 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물을 사출 성형해서 얻어지는 것을 특징으로 하는 생분해성 수지 성형체.

청구항 11

제1항 내지 제3항 중 어느 한항에 기재된 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물을 블로우 성형해서 얻어지는 것을 특징으로 하는 생분해성 수지 성형체.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 겔이 매우 적고, 품위가 높은 가교된 생분해성 폴리에스테르 수지로 이루어지며, 기계적 강도 및 내열성이 뛰어나고, 조업성 및 품위에 문제가 없는 발포체, 압출성형체, 사출성형체, 블로우 성형체 등의 성형에 유리한 레올로지 특성을 갖는 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물, 그 제조방법, 및 그들로부터 얻어지는 발포체 및 성형체에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 종래부터 플라스틱은 병, 트레이, 각종 용기, 각종 성형부품으로서 매우 많은 분야에서 사용되고 있다. 그러나 이들은 대부분이 생분해성을 가지지 않고, 또한 다량으로 사용되고 있으므로 폐기물처리의 문제를 일으키거나, 자연환경을 오염시킬 가능성이 있거나 하기 때문에 사회문제로 되고 있다.

[0003] 한편, 최근 생분해성 플라스틱이 연구되고 있다. 그중에서도 생분해성을 갖는 지방족 폴리에스테르는 실용화 단계까지 진척되어 오고 있다. 그러나 생분해성을 갖는 지방족 폴리에스테르는 일반적으로 용점이나 용융점도가 낮고, 이 때문에 내열성이나 기계적 강도가 낮다. 또 결정화속도가 느리므로 성형시에 드로우다운(draw-down)하

는 문제나 충분한 발포배율이 얻어지지 않는 문제가 있다. 따라서, 실용에 제공하기 위해서는 용융장력의 향상 및 신장점도 측정시의 변형 경화성의 발현이 필요하고, 또 결정화속도의 향상이 필요하다.

[0004] 일반적으로, 수지에 변형 경화성을 발현시키기 위해서는 고중합도 폴리머를 첨가하는 방법이나 장쇄분기를 갖는 폴리머를 사용하는 것이 유효하게 고려되고 있다. 그러나 고중합도 폴리머를 제조하는 경우에는 중합에 장시간을 필요로 해서 생산효율이 나쁠 뿐만 아니라, 장시간의 열이력에 의해 폴리머에 착색이나 분해 등이 보여진다. 또한, 분기 지방족 폴리에스테르 중에서 폴리우산을 제조하는 방법으로서 중합시에 다관능성 개시제를 첨가하는 방법이 알려져 있지만(JP-A-10-7778, JP-A-2000-136256), 중합시에 분기쇄를 도입해버리면, 폴리머의 제거 등에 지장이 생기거나, 분기의 정도를 자유롭게 변경할 수 없거나 하는 점에서 문제가 있다.

[0005] 한편, 일반적인 생분해성 수지를 사용하고, 과산화물이나 반응성 화합물 등과의 용융 혼련에 의해 가교를 생기는 방법은 간편하고, 분기 정도를 자유롭게 변경할 수 있는 점에서 많은 연구가 행해지고 있다. 그러나 산무수물이나 다가 카르복실산을 사용하는 JP-A-11-60928의 방법에서는 반응성에 편차가 생기기 쉽거나, 감압으로 할 필요가 있는 등 실용적이지 않다. 다가 이소시아네이트를 사용하는 JP-B-2571329나 JP-A-2000-17037의 방법은 채용용시에 분자량이 저하되기 쉽거나, 조업시의 안전성에 문제가 있는 등, 실용화 레벨에 도달한 기술로서 확립되어 있지 않다. JP-A-10-324766에 개시되어 있는 경우의, 유기과산화물을 사용하거나 또는 유기과산화물과 불포화결합을 갖는 2개이상의 화합물을 이용하여 가교시켜서 겔화시키는 방법은 중합열특이 생기기 쉽고, 또 고점도이므로 폴리머의 제거에 어려움이 있다. 또, 생산효율이 좋지 않고 착색이나 분해도 생기기 쉽다. 또한 겔의 존재로 성형체나 발포체의 품위가 저하되는 문제가 있다.

[0006] 한편, 생분해성을 갖는 지방족 폴리에스테르는 결정화속도가 느리므로 성형 가공에 있어서 조업성이 나쁘다는 결점을 갖고 있다. 이 대책으로서의 결정화속도를 향상시키는 방법로서는 통상 무기미분체를 첨가하는 등의 방법밖에 검토되고 있지 않고, 발본적 해결이 이루어지지 않고 있다.

[0007] 그래서 본 발명자들은 이들 문제를 감안하여 JP-A-2003-128901에 있어서, 유용한 소재로서 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물, 그것으로부터 얻어지는 발포체, 성형체를 제기했다. 그러나 이들 조성물, 발포체, 성형체에는 상대적으로 비교적 큰 겔이 존재하므로 미관을 갖고 품위가 있는 발포체, 성형체를 얻기 위해서는 용도의 전개에 제약이 있다.

발명의 상세한 설명

[0008] 본 발명은 상기의 문제점을 해결하고자 하는 것이며, 특히 품위가 뛰어나고 또한 기계적 강도, 내열성이 뛰어나며, 또 조업성에 문제가 없는 발포체, 압출성형체, 사출성형체, 블로우 성형체 등의 성형에 유리한 레올로지 특성을 갖는 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물, 그 제조방법, 및 그들로부터 얻어지는 발포체 및 성형체를 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0009] 이 목적을 달성하기 위해, 본 발명의 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물은 지방족 폴리에스테르(A) 100질량부에 대하여 (메타)아크릴산에스테르(B1) 및/또는 글리시딜에테르(B2)를 0.01~5질량부 함유하는 열가소성 중합체로 구성되고, 겔화지수 1이 0.1%이상이며 또한 겔화지수 2가 0.5%이하이다.

[0010] 본 발명에 의하면, 지방족 폴리에스테르(A)가 폴리우산계 중합체인 것이 바람직하다. 본 발명의 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물은, 용융점도가 용융지수값으로 0.2~10g/10분인 것이 바람직하다.

[0011] 본 발명의 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물의 제조방법은 지방족 폴리에스테르(A)와, (메타)아크릴산에스테르(B1) 및/또는 글리시딜에테르(B2)와, 유기과산화물(C)을 용융 혼련함으로써 지방족 폴리에스테르(A) 100질량부에 대하여, (메타)아크릴산에스테르(B1) 및/또는 글리시딜에테르(B2)를 0.01~5질량부 함유하는 열가소성 중합체로 구성되고, 겔화지수 1이 0.1%이상이며 또한 겔화지수 2가 0.5%이하인 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물을 얻는 것이다.

[0012] 본 발명의 제조방법에 의하면, 지방족 폴리에스테르(A)를 용융 혼련시키고, 이 지방족 폴리에스테르(A)의 용융 혼련 중에 (메타)아크릴산에스테르(B1) 및/또는 글리시딜에테르(B2)와 유기과산화물(C)의 용해액 또는 분산액을 주입해서 용융 혼련하는 것이 바람직하다. 또, 지방족 폴리에스테르(A)와 유기과산화물(C)을 용융 혼련시키고, 이 지방족 폴리에스테르(A)와 유기과산화물(C)의 용융 혼련 중에 (메타)아크릴산에스테르(B1) 및/또는 글리시딜에테르(B2)의 용해액 또는 분산액을 주입해서 용융 혼련하는 것이 바람직하다.

[0013] 또한 본 발명의 제조방법에 의하면, 혼련기를 사용하고, 이 혼련기에 있어서의 지방족 폴리에스테르(A)가 용융된 후의 위치에 압력저하 영역을 형성해서, 이 압력저하 영역에서 주입을 행하고, 상기 혼련기에 있어서의 상기

주입을 행하는 위치 및/또는 이 위치보다 용융수지의 진행방향의 흐름을 따른 하류측에 있어서, 최종적으로 얻어지는 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물의 겔화지수 1이 0.1%이상이고, 또한 겔화지수 2가 0.5%이하로 되도록 (메타)아크릴산에스테르(B1) 및/또는 글리시딜에테르(B2)를 교반 혼련하는 것이 바람직하다.

[0014] 본 발명의 생분해성 수지 성형체는, 상기 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물을 발포성형 또는 압출성형 또는 사출성형 또는 블로우 성형해서 얻어지는 것이다.

[0015] 본 발명에 의하면, 큰 겔을 함유하고 있지 않고, 기계적 강도, 내열성이 뛰어나며, 또한 발포체 등의 성형에 유리한 레올로지 특성을 갖는 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물을 간편하게, 비용도 낮게 제조할 수 있다. 이 수지를 사용한 성형품으로서의 표면이 평평하고, 미관이 있으며, 발포성이 뛰어난 발포체, 성형성이 뛰어난 사출성형체, 블로우 성형체, 압출성형체를 들 수 있다. 본 발명의 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물이나 성형체는 자연분해나 컴포스트 분해 등의 깨끗하고 유효한 분해를 행할 수 있고, 환경면에서도 바람직한 제품을 문제 없이 제공할 수 있다.

실시예

[0020] 본 발명의 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물은 지방족 폴리에스테르(A)와, (메타)아크릴산에스테르(B1) 및/또는 글리시딜에테르(B2)를 함유하는 것이 필요하다.

[0021] 지방족 폴리에스테르(A)는, 하기의 열가소성 지방족 폴리에스테르를 주체성분으로 하는 것이다. 상세하게는, 지방족 폴리에스테르(A)를 구성하기 위한 주체가 되는 열가소성 지방족 폴리에스테르로서는 (1)글리콜산, 유산, 히드록시부틸카르복실산 등의 히드록시알킬카르복실산, (2)글리콜리드, 락티드, 부티로락톤, 카프로락톤 등의 지방족 락톤, (3)에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 부탄디올 등의 지방족 디올, (4)디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 에틸렌/프로필렌글리콜, 디히드록시에틸부탄 등과 같은 폴리아킬렌에테르의 올리고머, 폴리에틸렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜, 폴리부틸렌에테르 등의 폴리아킬렌글리콜, (5)폴리프로필렌카보네이트, 폴리부틸렌카보네이트, 폴리헥산카보네이트, 폴리옥탄카보네이트, 폴리데칸카보네이트 등의 폴리아킬렌카보네이트글리콜 및 그들의 올리고머, (6)숙신산, 아디핀산, 스페린산, 아젤라인산, 세바신산, 데칸디카르복실산 등의 지방족 디카르복실산 등, 지방족 폴리에스테르 중합원료에 유래하는 성분을 주성분으로 해서 70질량%이상 갖는 것으로서, 지방족 폴리에스테르의 블록 및/또는 랜덤 공중합체, 및 지방족 폴리에스테르에 다른 성분, 예를 들면 방향족 폴리에스테르, 폴리에테르, 폴리카보네이트, 폴리아미드, 폴리우레탄, 폴리오르가노실록산 등을 30질량%이하(블록 또는 랜덤) 공중합한 것 및/또는 그들을 혼합한 것을 전부 포함할 수 있다.

[0022] 이들 열가소성 지방족 폴리에스테르류 중에서도 상기 (1)에 나타난 히드록시알킬카르복실산 유래의 지방족 폴리에스테르는 용점이 높고, 내열성의 관점에서 바람직하다.

[0023] 또한 이 중에서도 폴리유산은 용점이 높고, 본 발명에 관여하는 폴리머로서는 최적이다. 폴리유산으로서는 폴리 L-유산, 폴리D-유산, 폴리D, L-유산 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있다. 이들 폴리유산 중에서 광학활성이 있는 L-유산, D-유산의 단위가 90mol%이상이면 용점이 보다 높고, 내열성의 관점에서 보다 바람직하게 사용할 수 있다. 이 유산계 중합체의 성능을 손상하지 않을 정도로 히드록시카르복실산류, 락톤류 등의 코모노머와 공중합한 공중합체를 사용해도 된다. 공중합 가능한 히드록시카르복실산류, 락톤류로서는 글리콜산, 3-히드록시낙산, 4-히드록시낙산, 4-히드록시길초산, 히드록시카프론산, 글리콜리드, 프로피오락톤, 부티로락톤, 카프로락톤 등이 예시된다.

[0024] 이들 유산계의 중합체는 종래 공지의 방법으로 유산을 중합해서 제조할 수 있다. 중합법의 예로서는, 예를 들면 유산을 직접 탈수 축합해서 행하는 방법이나, 유산의 환상 2량체인 락티드를 개환 중합해서 얻는 방법 등이 예시된다. 또한, 이들 중합반응을 용매 중에서 행해도 되고, 필요할 경우에는 촉매나 개시제를 사용하여 효율적으로 반응을 행해도 된다. 어떤 방법을 선택할지는, 필요한 분자량이나 용융점도를 고려해서 적절하게 결정하면 된다.

[0025] 본 발명에 있어서 지방족 폴리에스테르(A)는 주체로 되는 성분으로서의 상기열가소성 지방족 폴리에스테르류를 50질량%이상 함유한 것이면 좋고, 동중, 이종의 성분을 혼합한 것이어도 전혀 지장을 주지 않는다.

[0026] 본 발명의 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물은, 지방족 폴리에스테르(A)에 가교제인 (메타)아크릴산에스테르(B1) 및/또는 글리시딜에테르(B2)와, 가교조제 즉 라디칼 반응의 개시제인 유기과산화물(C)을 용융 혼련 반응시킴으로써 제조할 수 있다.

[0027] 본 발명에 있어서의 (메타)아크릴산에스테르(B1) 성분으로서는 생분해성 수지와 반응성이 높고, 모노머가 남

기 어려우며, 독성이 비교적 적고, 수지의 착색도 적으므로 분자 내에 2개이상의 (메타)아크릴기를 갖거나, 또는 1개이상의 글리시딜기 혹은 비닐기를 갖는 화합물이 바람직하다. 구체적인 화합물로서는 글리시딜메타크릴레이트, 글리시딜아크릴레이트, 글리세롤디메타크릴레이트, 트리메티롤프로판트리메타크릴레이트, 트리메티롤프로판트리아크릴레이트, 아릴옥시폴리에틸렌글리콜모노아크릴레이트, 아릴옥시폴리에틸렌글리콜모노메타크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜디아크릴레이트, 폴리프로필렌글리콜디메타크릴레이트, 폴리프로필렌글리콜디아크릴레이트, 폴리테트라메틸렌글리콜디메타크릴레이트(이들 알킬렌글리콜부가 여러 가지 길이의 알킬렌의 공중합체여도 상관없음), 부탄디올메타크릴레이트, 부탄디올아크릴레이트 등이 예시된다.

- [0028] 본 발명에 있어서의 글리시딜에테르(B2) 성분으로서는 폴리에틸렌글리콜디글리시딜에테르, 폴리프로필렌글리콜디글리시딜에테르, 네오펜틸글리콜디글리시딜에테르, 트리메티롤프로판폴리글리시딜에테르, 글리세린, 에피클로로히드린 1mol이하 부가물의 폴리글리시딜에테르, 에틸렌글리콜, 에피클로로히드린 2mol이하 부가물의 폴리글리시딜에테르 등이 예시된다.
- [0029] (메타)아크릴산에스테르(B1)를 단독으로 사용할 경우에, 그 배합량은 지방족 폴리에스테르(A) 100질량부에 대하여 0.01~5질량부인 것이 필요하고, 0.05~3질량부가 바람직하다. 0.01질량부미만에서는, 본 발명이 목적으로 하는 기계적 강도, 내열성, 치수안정성의 개량효과가 얻어지지 않는다. 반대로 5질량부를 넘을 경우에는 가교의 정도가 지나치게 강해서 조업성에 지장이 생긴다.
- [0030] 글리시딜에테르(B2)를 단독으로 사용할 경우에, 그 배합량은 지방족 폴리에스테르(A) 100질량부에 대하여 0.01~5질량부인 것이 필요하고, 0.01~3질량부가 바람직하다.
- [0031] (메타)아크릴산에스테르(B1)와 글리시딜에테르(B2) 양자를 사용할 경우에는, 양자의 합계가 지방족 폴리에스테르(A) 100질량부에 대하여 0.01~5질량부인 것이 필요하고, 0.05~3질량부인 것이 바람직하다.
- [0032] 본 발명에 있어서, 폴리에스테르 수지 조성물의 제조공정에 있어서 유기과산화물(C)을 라디칼 반응의 개시제로서 첨가하는 것이 바람직하다. 이러한 유기과산화물(C)의 예로서는 벤조일퍼옥사이드, 비스(부틸퍼옥시)트리메틸실클로hex산, 비스(부틸퍼옥시)메틸실클로도데칸, 부틸비스(부틸퍼옥시)발레레이트, 디쿠밀퍼옥사이드, 부틸퍼옥시벤조에이트, 디부틸퍼옥사이드, 비스(부틸퍼옥시)디소프로필벤젠, 디메틸디(부틸퍼옥시)hex산, 디메틸디(부틸퍼옥시)hex산, 부틸퍼옥시쿠멘 등이 예시된다.
- [0033] 유기과산화물(C)의 배합량은 지방족 폴리에스테르(A) 100질량부에 대하여 0.01~10질량부가 바람직하고, 0.1~5질량부가 보다 바람직하다. 0.01질량부미만에서는 본 발명이 목적으로 하는 기계적 강도, 내열성, 치수안정성의 개량효과가 얻어지기 어렵고, 10질량부를 넘으면 미이용의 것이 많아져서 비용면에서 불리하다.
- [0034] 지방족 폴리에스테르(A)의 용점은, 내열성의 관점에서 100℃이상인 것이 바람직하다. 100℃미만이면, 내열성이 나빠지고, 실용범위가 매우 좁아져 좋지 않다. 용점의 상한은 특별히 규제되지 않지만, 지방족 폴리에스테르에서는 230℃정도이다. 용융점도에 대해서는, 낮을수록 가교시의 분기도가 향상되므로 바람직하고, 통상, 온도 190℃, 2.16kg 하중하에 있어서의 용융지수값(이하, 「MFR값」이라고 기술함)이 3~150g/10분정도인 용융점도의 것이 바람직하다.
- [0035] 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물로서의 용융점도는 MFR값으로 0.1~10g/10분인 것이 필요하다. MFR값이 0.1g/10분미만에서는, 수지의 유동성이 저하되므로 조업성이 뒤지는 문제가 생긴다. 10g/10분을 넘으면, 용융점도가 지나치게 낮아서 발포체나 성형체의 기계적 물성의 저하나 조업성이 저하된다. 이 때문에 MFR값은, 바람직하게는 0.2~10g/10분이다. 보다 바람직하게는 0.5~8g/10분, 더욱 바람직하게는 0.7~6g/10분이다.
- [0036] 또한, 본 발명에 있어서의 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물의 겔화정도로서의 후술하는 겔화지수 1은 0.1%이상인 것이 필요하고, 또한 후술하는 겔화지수 2가 0.5%이하인 것이 필요하다. 본 발명에 있어서 겔이란, 가교제나 저분자 모노머 등에 의해 분자가 서로 연결되어서 입체망형상 구조를 취하고, 유동성을 잃어서 고화된 상태를 말한다. 이 겔이 성형시에 이물형상의 결점으로 되어 나타나서 미관, 품위를 손상시키게 된다. 그 중에서도 특히 겔의 크기가 중요하다. 본 발명은, 이 겔을 매우 미세화시키는 기술을 구축한 것이다. 본 발명에 의하면, 겔입자크기가 예를 들면 90 μ m이하이면, 미관을 손상시키지 않고, 품위가 뛰어난 발포체나 성형체가 얻어진다.
- [0037] 본 발명에 있어서의 겔화지수는, 다음과 같이 해서 측정되고 정의되는 것이다. 즉, 2개의 300ml의 플라스크에, 가교된 수지 조성물의 시료, 또는 가교된 수지 조성물로 이루어지는 발포체 혹은 성형체의 시료 약 10g을 정평하고, 각 플라스크에 250ml의 클로로포름을 개별적으로 넣어 20℃, 대기압하에서 12시간 적절히 교반 용해한다. 그리고, 1480메쉬의 금속망과 200메쉬의 금속망을 갖는 흡인 여과장치를 이용해서, 얻어진 2개의 플라스크의 용액에 대해서 금속망별 여과처리를 행한다. 여과에 의해 얻어진 금속망 상의 여과처리물을 진공건조기에 의해 70

℃ 중, 101.3kPa(760토르(torr))의 조건하에서 8시간 건조한다. 얻어진 건조물의 질량W1(1480메쉬 여과), W2(200 메쉬 여과)를 측정한다. 본 발명에 있어서는, 질량W1의 용해 전의 시료질량W0에 대한 질량비율(W1/W0×100)%를 겔화지수 1로 하고, 질량W2의 용해 전의 시료질량W0에 대한 질량비율(W2/W0×100)%를 겔화지수 2로 한다.

[0038] 1480메쉬 및 200메쉬의 통과 체는 10 μ m 및 90 μ m이다. 크기가 10 μ m~90 μ m의 매우 작은 겔입자는 많은 편이, 수지 조성물의 신장점도 특성이 향상되는 방향에서 바람직하다. 이것에 대하여 90 μ m를 넘는 크기의 겔입자는, 재용융시에 2차응집 등에서 더욱 커지므로 일정량이하인 것이 필요하다. 이 때문에, 크기가 10 μ m이상인 모든 겔입자에 관한 겔화지수 1은 0.1%이상인 것이 필요하고, 단 90 μ m를 넘는 크기의 겔입자의 양을 제한하기 위해 겔화지수 2는 0.5%이하인 것이 필요하다. 큰 겔을 많이 함유하는 수지 조성물은, 다음에 전개하는 발포체나 성형체의 미관을 손상시키고, 품질이 뒤떨어지는 제품으로 된다. 따라서 본 발명에서는, 상기와 같이 겔화지수 1이 0.1%이상이고 또한 겔화지수 2를 0.5%이하로 하지만, 바람직하게는 겔화지수 1이 0.2%이상, 겔화지수 2가 0.4%이하, 가장 바람직하게는 겔화지수 1이 0.3%이상, 겔화지수 2가 0.3%이하가 좋다.

[0039] 또한, 본 발명에 있어서의 생분해성 수지 조성물은, 도 1에 나타내어지는 부분의, 그 용점보다 10℃ 높은 온도에서의 신장점도 측정으로 얻어지는 시간-신장점도의 상대수 플롯의 곡선에 있어서, 굴곡점이 나타날 때까지의 신장 초기의 선형영역의 경사(a1)와 굴곡점 이후의 신장 후기의 경사(a2)의 비(a2/a1)로 나타내어지는 변형 경화계수가 1.05이상 또한 50미만인 바와 같은, 변형 경화성이 발현되는 것이 바람직하다. 보다 바람직한 변형 경화계수는 1.5~30이다.

[0040] 변형 경화계수가 1.05미만이면, 발포성형시에 파포(破泡)를 일으키거나, 발포성형체에 두께 불균일을 발생시키거나 하기 쉽다. 반대로 변형 경화계수가 50이상이면, 성형시에 겔의 응집이 강해지거나, 유동성도 크게 저하되어서 성형성이 나빠진다.

[0041] 본 발명의 생분해성 수지 조성물은, DSC 장치에 있어서 일단 200℃에서 용융한 후, 130℃에서 등은 결정화시켰을 때의 결정화속도 지수가 50분이하인 것이 바람직하다. 결정화속도 지수는, 도 2에 나타내는 바와 같이, 수지를 200℃의 용융상태로부터 130℃에서 결정화시켰을 때에 최종적으로 도달하는 결정화도(θ)의 2분의 1에 도달할 때까지의 시간(분)으로 나타내어지고, 이 지수가 낮을수록 결정화속도가 빠른 것을 의미한다. 결정화속도 지수가 50분보다 높을 정도로 결정화속도가 느리면, 결정화하는데 시간이 지나치게 걸리고, 성형체의 원하는 형상이 얻어지지 않거나, 사출성형 등에서의 사이클 타임이 길어져서 생산성이 나빠지거나 한다. 이것에 대하여 결정화속도 지수가 지나치게 낮아서 결정화속도가 지나치게 빠르면, 성형성이 나빠지므로 결정화속도 지수의 하한은 0.1분정도인 것이 바람직하다. 결정화속도 지수는 가교제량 및/또는 과산화물량이 증가할수록 낮아져서, 결정화를 빠르게 할 수 있다. 또 가교제의 관능기수를 많게 할수록 낮아져서, 결정화를 빠르게 할 수 있다. 결정화제로서 하기에 나타내는 바와 같은 핵제를 첨가하면, 상승효과에 의해 보다 낮게 즉 결정화를 보다 빠르게 할 수 있다.

[0042] 이 핵제로서는, 무기계로는 규조토, 소성 펄라이트, 카올린제올라이트, 벤토나이트, 클레이, 실리카 미분말, 붕사, 붕산아연, 수산화알루미늄, 텔크, 유리, 석회석, 규산칼슘, 황산칼슘, 탄산칼슘, 탄산수소나트륨, 탄산마그네슘, 산화알루미늄, 탄산제2철 등이 예시된다. 유기계로는 목탄, 셀룰로오스, 전분, 구연산, 셀룰로오스 유도체 등의 유기계 충전제 등이 예시된다. 이들은 병용해도 지장을 주지 않는다. 핵제의 첨가량은 0.1~10질량%가 바람직하다. 0.1질량%미만에서는 핵제로서의 효과가 확인되지 않고, 또 10질량%를 넘으면 첨가효과가 줄어든다.

[0043] 본 발명의 수지 조성물에 사용할 수 있는 가교제·가교조제·과산화물이나 기타 첨가제는, 고체형상이면 드라이블렌드나 분체 피더를 이용하여 공급하는 것이 바람직하고, 액체형상의 경우에는 액체주입 펌프를 이용하여 혼련기에 주입할 수 있다.

[0044] 이 경우에, (메타)아크릴산에스테르 및/또는 글리시딜에테르와 과산화물은 함께 주입해도 좋고, 혹은 따로 주입해도 좋다. 상세하게는, 생분해성 수지와 과산화물을 용융 혼련하는 중에 (메타)아크릴산에스테르 및/또는 글리시딜에테르의 용해액 또는 분산액을 주입하거나, 생분해성 폴리에스테르 수지를 용융 혼련하는 중에 (메타)아크릴산에스테르 및/또는 글리시딜에테르와 과산화물의 용해액 또는 분산액을 주입하거나 한 후에, 더욱 용융 혼련하는 것이 바람직하다. 특히, 가교제인 (메타)아크릴산에스테르 및/또는 글리시딜에테르와 과산화물을 함께 매체에 용해 또는 분산시키고나서 혼련기에 주입하면, 정량성의 관점에서 바람직하고, 조업성이 대폭 향상된다.

[0045] 가교제인 (메타)아크릴산에스테르 및/또는 글리시딜에테르와 가교조제인 과산화물을 용해 또는 분산시킬 때의 매체로서는 일반적인 것이 사용되고, 특별히 한정되지 않지만, 본 발명의 지방족 폴리에스테르와의 상용성이 뛰어난 가소제가 바람직하며, 또한 생분해성의 것이 바람직하다. 예를 들면 지방족 다카르복실산에스테르 유도

체, 지방족 다가알콜에스테르 유도체, 지방족 옥시에스테르 유도체, 지방족 폴리에테르 유도체, 지방족 폴리에테르 다가카복실산에스테르 유도체 등으로부터 선택된 1종이상의 가스제 등이 예시된다. 구체적인 화합물로서는 디메틸아디페이트, 디부틸아디페이트, 트리에틸렌글리콜아디페이트, 트리에틸렌글리콜디아세테이트, 아세틸리시놀산메틸, 아세틸트리부틸구연산, 폴리에틸렌글리콜, 디부틸디글리콜숙시네이트 등이 예시된다. 가스제의 사용량은, 수지량 100질량부에 대하여 20질량부이하가 바람직하고, 0.1~10질량부가 더욱 바람직하다. 가교제의 반응성이 낮을 경우에는 가스제를 사용하지 않아도 되지만, 그 반응성이 높을 경우에는 0.1질량부이상 사용하는 것이 바람직하다.

[0046] 본 발명에 있어서는, 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물 중에 필요에 따라, 예를 들면 열안정제, 광택제거제, 안료, 가스제, 내광제, 내후제, 윤활제, 산화방지제, 향균제, 대전방지제, 향료, 염료, 말단봉쇄제, 계면활성제, 난연제, 표면개질제, 각종 무기 및 유기전해질, 충전제 기타 유사의 것을, 수지 조성물의 특성을 손상하지 않는 범위에서 첨가할 수 있다. 열안정제나 산화방지제로서는, 예를 들면 힌더드페놀류, 인화합물, 힌더드아민, 유허화합물, 구리화합물, 알칼리금속의 할로겐화물 혹은 이들의 혼합물을 사용할 수 있다. 무기충전재로서는 텔크, 탄산칼슘, 월라스토나이트, 탄산아연, 규조토, 소성 필라이트, 카올린제올라이트, 벤토나이트, 클레이, 실리카 미분말, 붕사, 붕산아연, 수산화알루미늄, 유리, 석회석, 규산칼슘, 황산칼슘, 탄산수소나트륨, 탄산마그네슘, 산화마그네슘, 알루미늄산나트륨, 알루미늄산칼슘, 알루미늄노규산나트륨, 규산마그네슘, 글래스 벌룬, 카본블랙, 산화아연, 3산화안티몬, 하이드로탈사이트, 산화알루미늄, 탄산제2철, 금속섬유, 금속 위스커, 세라믹 위스커, 티타늄산칼슘, 질화붕소, 그래파이트, 유리섬유, 탄소섬유 등이 예시된다. 또 유기계 충전제로서는 목탄, 셀룰로오스, 전분, 목분, 비지, 왕겨, 밀기울, 셀룰로오스 유도체 등의 천연에 존재하는 폴리머나 이들의 변성품이 예시된다.

[0047] 다음에, 본 발명의 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물의 제조법에 관하여 설명한다. 그러나 특별히 이하의 방법에 제한된 것은 아니다.

[0048] 본 발명의 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물은, 주체성분이 상기 지방족 폴리에스테르(A)로 이루어지는 열가소성 중합체가 가교제로서의 (메타)아크릴산에스테르(B1) 및/또는 글리시딜에테르(B2)를 압출기에 의해 용융 혼련 반응시킴으로써 제조가 가능하다. 그 용융 혼련 반응을 위한 기대로서는 단축형 용융 혼련기, 2축형 용융 혼련기 모두 적용할 수 있지만, 2축혼련기가 일반적으로 가장 유용하다. 2축혼련기의 스크루 타입에는 주로 깊은 홈 2조 스크루, 표준 2조 스크루, 3조 스크루 등이 있고, 어떤 것이라도 적용할 수 있다.

[0049] 이들 용융 혼련기를 사용할 때는, 중합체를 공급해서 용융시킨 후의 부분에 압력저하 영역을 형성하여 그 영역에 가교제를 주입한다는 공정이 불가결하다. 본 발명에 따른 압력저하 영역이란, 정 리드스크루이고 또한 깊은 홈의 스크루구성부 등을 설치함으로써, 그것보다 전의 스크루부에 비하여 실질적으로 압력이 저하되도록 구성된 영역을 말한다.

[0050] 가교제로서의 상기한 (메타)아크릴산에스테르 및/또는 글리시딜에테르와, 과산화물을 매체에 용해 또는 분산시킨 것을 적용하고, 액체 고압 정량 펌프에 의해 주입하는 방법은 조업성이 좋고 안정된 제조를 가능하게 할 수 있다. 이 가교제를 함유하는 용액을 상기의 압력저하 영역에 주입하면, 안정된 용액의 공급이 가능하고, 안정된 조업성을 유지할 수 있다. 또한, 그 공정 이후에서 용융수지의 진행방향의 흐름에 대하여, 정 리드 믹싱 디스크, 뉴트럴 믹싱 디스크, 역 리드 믹싱 디스크 등을 조합시킨 구성의 혼련부를 설치하는 공정을 필요로 한다.

[0051] 도 3은, 2조 스크루 타입의 혼련기에 적용하는 스크루 파트의 일례를 나타낸다. 도 3에 있어서, (a1)(a2)는 역 리드스크루(이하, 간단히 「(a)」라고 칭하는 경우가 있음)를 나타내고, (b1)(b2)는 가장 일반적인 정 리드스크루(이하, 간단히 「(b)」라고 칭하는 경우가 있음)를 나타내며, (c1)(c2)는 정 리드 노치 스크루(이하, 간단히 「(c)」라고 칭하는 경우가 있음)를 나타낸다. (d1)(d2)는 정 리드 니딩 디스크(이하, 간단히 「(d)」라고 칭하는 경우가 있음), (e1)(e2)는 뉴트럴 니딩 디스크(이하, 간단히 「(e)」라고 칭하는 경우가 있음), (f1)(f2)는 역 리드 니딩 디스크(이하, 간단히 「(f)」라고 칭하는 경우가 있음)를 각각 나타낸다.

[0052] 정 리드는 정규이송용이다. 역 리드는 역이송용이나 수지밀봉용으로서 적용된다. 뉴트럴은 그 중간에서, 용융수지를 그 위치에서 혼련 체류시키는 목적으로 적용된다. 뉴트럴 니딩 디스크 중에는 광폭 디스크도 있고, 이것은 혼련할 때에 갈아서 으깬 효과를 갖게 하는 것이다.

[0053] 혼련의 강도는 (f)>(e)>(a)>(d)>(c)>(b)이며, 이들을 조합시키거나 개수를 늘림으로써 수지의 혼련효과를 보다 높일 수 있다.

- [0054] 도 4는, 3조 스크루 타입의 혼련기에 적용하는 스크루 파트의 일례를 나타낸다. 도 4에 있어서, (a1)(a2)는 역 리드스크루를 나타내고, (b1)(b2)는 정 리드스크루를 나타낸다. (c1)(c2)는 밀봉링을 나타내고, 도면에 나타내는 바와 같이 2축혼련기에 있어서 한쌍을 서로 역방향으로 배치해서 사용함으로써 소정의 밀봉기능을 발휘한다. (d1)(d2)는 정 리드 니딩 디스크, (e1)(e2)는 역 리드 니딩 디스크, (f1)(f2)는 뉴트럴 니딩 디스크를 각각 나타낸다.
- [0055] 본 발명에 있어서는, 이들 정 리드 니딩 디스크, 뉴트럴 니딩 디스크, 역 리드 니딩 디스크, 정 리드스크루, 역 리드스크루, 스톱 링 등의 중에서 소정의 것을 조합한 구성의 혼련부를 설치하는 것이 필요하다. 특히, 정 리드 니딩 디스크 2개이상과, 뉴트럴 니딩 디스크 2개이상과, 역 리드 니딩 디스크를 조합해서 사용하면, 보다 혼련도가 향상되고, 분산성이 높아지므로 바람직하다. 물론, 혼련부의 전후에 수분이나 저휘발성분 등을 탈기하기 위한 벤트 흡인기구를 설치해도 된다. 그때에는, 정 리드스크루에 밀봉 링, 역 리드스크루, 노치 믹싱스크루 등을 조합해서 사용할 수도 있다.
- [0056] 본 발명의 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물을 얻을 때에는, 지방족 폴리에스테르(A)를 상기 스크루규모를 구비한 압출기 내에서 [용점(mp)+10]℃~[용점(mp)+60]℃의 범위 내로 가온시켜서 용융한 후, 가교제로서의 (메타)아크릴산에스테르(B1) 및/또는 글리시딜에테르(B2)를 주입한다. 그리고, 스크루의 회전수를 50~300rpm으로 해서 급속 혼련함으로써 다이선단으로부터 수지를 밀어내서 스트랜드(strand)를 형성하고, 냉각시킨 후에 스트랜드 컷트를 행하여 펠렛을 제조한다. 가교제의 반응은 민감하므로 가교반응의 촉진과 가교제 등의 분산이 매우 중요하고, 혼련도와 분산도를 급속하게 높임으로써 큰 겔상물의 발생을 억제할 수 있다.
- [0057] 상세하게는, 본 발명에 있어서는 상술의 스크루 파트를 적절하게 선택해서 압출기에 사용하고, 또한 상술의 운전온도나 운전시의 스크루회전수를 적절하게 선택함으로써 특히 가교제의 투입위치 및 그 직후의 부분에서 충분한 교반을 행할 수 있게 되어, 큰 겔상물의 발생을 억제할 수 있다. 이것을 위해서는, 특히 가교제의 투입위치 및 그 직후의 부분에 가교제의 투입위치로부터 거리를 두지 않고, 교반능이 양호한 스크루 파트를 배치하는 것이 필요하다. 한번 큰 겔상물이 생겨버리면, 그 후에 파쇄하는 것은 곤란하므로, 겔의 성장도중에 이것을 파쇄해서 큰 겔상물이 생기지 않도록 하는 것이 중요하다. 또한, 압출기 내에 있어서의 수지의 흐름방향을 따른 가교제의 투입위치보다 앞측의 부분에 있어서, 상술한 역 리드의 스크루 파트나 밀봉 링을 이용하여 밀봉을 행하면, 사전의 벤트 흡인구로 가교제가 흡인되어서 그 주입량이 감소되는 것을 방지할 수 있다.
- [0058] 이렇게 함으로써, 얻어지는 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물에 큰 겔이 존재하지 않도록 할 수 있고, 이 때문에 미관을 갖고 폼위가 있는 발포체, 성형체를 얻을 수 있게 된다.
- [0059] 상술의 스크루회전수가 50rpm미만에서는 혼련, 분산의 정도가 작고, 큰 입자의 겔이 생기기 쉬우며, 나중의 발포체나 성형체를 제조할 때에 제품의 폼위를 저하시키는 원인으로 된다. 한편 300rpm을 넘으면, 스크루에 의한 수지의 전단이 커져서 반대로 중합체 전체의 점도저하를 일으키게 된다. 따라서, 스크루회전수를 50~300rpm으로 하는 것이 바람직하고, 100~250rpm으로 하는 것이 보다 바람직하며, 120~230rpm으로 하는 것이 더욱 바람직하다.
- [0060] 본 발명에 기초하여 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물로부터 발포체를 제조할 때의 발포방법에는 일반적인 방법을 모두 적용할 수 있다. 예를 들면, 압출기를 이용하여 수지에 이 수지의 용융온도에서 분해되는 열분해형 발포제를 미리 블렌드해 두고, 슬릿형상 다이나 서클 다이로부터 밀어내서 시트로 하거나, 다수의 둥근 구멍으로부터 밀어내서 스트랜드형상으로 하거나 할 수 있다. 이 열분해형 발포제의 예로서는 아조디카르복실아미드나 바륨아조디카르복실레이트로 대표되는 아조화합물, N,N'-디니트로소펜타메틸렌테트라민으로 대표되는 니트로소 화합물, 4,4'-옥시비스(벤젠술폰닐히드라지드)나 히드라디카르복실아미드로 대표되는 히드라진 화합물, 탄산수소나트륨 등의 무기계 발포제 등을 들 수 있다. 또한 압출기 도중으로부터 휘발형 발포제를 주입해서 발포할 수도 있다. 이 휘발형 발포제의 예로서는 무기 불활성 가스계의 발포제, 예를 들면 탄산가스나 질소, 공기 등의 무기화합물이나 휘발성 발포제, 예를 들면 프로판, 부탄, 헥산, 메탄 등의 각종 탄화수소, 클로로플루오로카본 화합물, 에탄올이나 메탄올 등의 각종 알콜류로 대표되는 유기용매를 들 수 있다. 또한, 미리 수지 조성물의 미립자를 제작하고, 유기용매나 물 등 상기에 나타낸 발포제를 함침시킨 후, 온도나 압력의 변화로 발포시켜서 발포 미립자를 제작하는 것도 적용할 수 있다.
- [0061] 발포체를 제조할 때에 있어서, 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물 중에 발포 핵제나 발포 조제가 없을 경우 또는 적을 경우에는, 발포시의 기포조정으로 발포 핵제나 발포 조제를 수지원료에 적절히 블렌드해서 사용하는 것도 중요하다. 블렌드 방법은 특별히 한정되는 것이 아니라, 발포 핵제나 발포 조제의 형태에 따라 적절히 선택할 수 있다. 상세하게는, 분체 또는 마스터배치의 형태로의 공급의 경우에는, 예를 들면 나우타 믹서, 텀블러

믹서 등을 이용하여 드라이 블렌드 공급하는 방법이나, 분체공급 피더에 의한 압출기에 직접 공급하는 방법이 예시된다. 또, 마스터배치의 형태로의 공급의 경우에는, 이것을 제트 컬러 등에 의한 계량 믹싱장치를 사용해서 다른 원료와 혼합하고나서 압출기에 공급하는 것도 좋다.

[0062] 발포 핵제로서는, 상기한 결정 핵제를 사용할 수 있다. 발포 핵제의 첨가량은 0.1~10질량%가 바람직하다. 0.1질량%미만에서는, 기포의 수가 적어 발포체로서 만족할 수 있는 것이 얻어지기 어렵다. 반대로 10질량%를 넘으면, 과포되기 쉬워져서 발포배율이 높아지지 않는 경우가 있다.

[0063] 발포 조제로서는 스테아린산칼슘, 스테아린산마그네슘, 스테아린산 등이 예시된다. 발포 조제의 첨가량은 0.01~2질량%가 바람직하다. 0.01질량%미만에서는 발포 조제로서의 효과가 확인되지 않고, 반대로 2질량%를 넘으면 발포핵 및 발포의 성장을 저해하게 된다.

[0064] 본 발명에 기초하여 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물로부터 압출성형체를 제조할 때의 압출성형법에 대해서 서술한다. 압출성형법으로서는 T다이법, 환(丸)다이법을 적용할 수 있다. 압출성형온도는 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물의 용점(Tm) 또는 유동개시온도이상인 것이 필요하고, 바람직하게는 (Tm+10)℃~(Tm+60)℃, 더욱 바람직하게는(Tm+15)℃~(Tm+40)℃의 범위이다. 성형온도가 지나치게 낮으면, 성형이 불안정해지거나 과부하에 빠지기 쉬워지거나 한다. 반대로 성형온도가 지나치게 높아지면, 생분해성 폴리에스테르 수지가 분해되어서 얻어지는 압출성형체의 강도가 저하되거나, 착색되거나 하는 등의 문제가 발생되기 쉬워진다. 압출성형에 의해 생분해성 시트나 파이프 등의 성형품을 제작할 수 있지만, 이들 성형품의 내열성을 높일 목적으로 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물의 유리전이온도(Tg)이상, (Tm-20℃)이하에서 열처리를 할 수도 있다.

[0065] 압출성형법에 의해 제조되는 생분해성 시트나 파이프 등에 대한 구체적 용도로서는 딥 드로잉 성형용 원반시트, 컨테이너, 철제 컨테이너의 덧담개, 하드박스, 박스의 칸막이판, 완충재, 바인더, 커트 과일, 클리어 과일, 커트 박스, 클린룸용 제균성 문구, 크레디트 카드 등의 카드류, 파티션용 심재, 표시판, 완충벽재, 캠프시의 깔판, 현관 매트, 화장실 매트, 설것이대 매트, 욕조 매트, 가정식재 매트, 병원용 원내 매트, 블라인드재, 펜스 등 들개, 고양이 등의 방목동물의 침입방지용 부재, 어업망용 부표, 낚시용 부표, 오일 펜스용 부표, 쿨러 박스, 스트로, 농업·원예용 파이프 등이 예시된다. 생분해성 시트는 진공성형, 압공성형, 진공압공 성형 등의 방법을 적용함으로써 식품용 용기, 농업·원예용 용기, 블리스터 팩 용기, 프레스 쓰루 팩 용기 등을 제조할 수 있다. 성형시에는 예열시트 온도를 (Tg+40℃)~(Tm-5℃)로 한 직후에, 온도가 (20℃)~(Tm-20℃)인 금형에서 성형하는 것이 바람직하다.

[0066] 예열시트의 온도가 지나치게 높으면 시트가 드로우다운해서 성형할 수 없게 되고, 또 온도가 지나치게 낮으면, 성형시트의 신장이 부족해서 깨짐이 발생하거나, 딥 드로잉 성형을 할 수 없게 되거나 하는 문제가 생기는 경우가 있다. 한편, 금형온도가 지나치게 낮으면, 얻어지는 용기의 내열성이 불충분해지는 경우가 있고, 또한 금형온도가 지나치게 높으면, 금형에 시트가 부착되어 성형물의 이형이 나빠지거나, 성형물에 두께 불균일이 생기거나, 그 내충격성이 저하되거나 하는 경우가 있다.

[0067] 식품용 용기, 농업·원예용 용기, 블리스터 팩 용기, 및 프레스 쓰루 팩 용기의 형태는 특별히 한정되지 않지만, 식품, 물품, 및 약품 등을 수용하기 위해서는 깊이 2mm이상으로 딥 드로잉 성형되어 있는 것이 바람직하다. 용기의 두께는 특별하게 한정되지 않지만, 강력의 관점에서 50 μ m이상인 것이 바람직하고, 150~1000 μ m인 것이 보다 바람직하다. 식품용 용기의 구체예로서는 신선식품의 트레이, 인스턴트 식품용기, 패스트 푸드 용기, 도시락상자 등이 예시된다. 농업·원예용 용기의 구체예로서는 육묘 포트 등이 예시된다. 블리스터 팩 용기의 구체예로서는 식품 이외에도 사무용품, 완구, 건전지 등의 다양한 상품의 포장용기가 예시된다.

[0068] 본 발명에 기초하여 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물로부터 블로우 성형체를 제조할 때의 블로우 성형법에 대해서 서술한다. 블로우 성형법으로서는 원료수지로부터 직접 성형을 행하는 다이렉트 블로우 성형법이나, 우선 사출성형으로 예비성형체(바닥이 있는 패리슨)를 성형하고, 그 후에 블로우 성형을 행하는 사출 블로우 성형법, 또한 연신 블로우 성형법 등도 채용할 수 있다. 또 예비성형체를 성형한 후에 연속해서 블로우 성형을 행하는 핫 패리슨법, 일단 예비성형체를 냉각하여 꺼내고나서 다시 가열해서 블로우 성형을 행하는 콜드 패리슨법 중 어느 방법이나 적용할 수 있다.

[0069] 블로우 성형온도는 (Tg+20℃)~(Tm-20℃)인 것이 바람직하다. 블로우 성형온도가 (Tg+20℃)미만에서는 성형이 곤란해지거나, 얻어지는 용기의 내열성이 불충분해질 경우가 있고, 반대로 블로우 성형온도가 (Tm-20℃)를 넘으면, 얻어지는 용기에 두께 불균일이 생기거나, 점도저하에 의해 블로우 다운하는 등의 문제가 생기기 쉬워진다.

- [0070] 본 발명에 기초하여 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물로부터 사출성형체를 제조할 때의 사출성형법에 대해서 서술한다. 사출성형법으로서 일반적인 사출성형법을 이용할 수 있고, 또한 가스 사출성형법, 사출성형 프레스 성형법 등도 채용할 수 있다. 사출성형시의 실린더 온도는 원료수지인 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물의 (T_m) 또는 유동개시 온도이상인 것이 필요하고, 바람직하게는 $(T_m+10)^\circ\text{C}\sim(T_m+60)^\circ\text{C}$, 더욱 바람직하게는 $(T_m+15)^\circ\text{C}\sim(T_m+40)^\circ\text{C}$ 의 범위이다. 성형온도가 지나치게 낮으면, 성형에 쇼트가 발생해서 성형이 불안정해지거나, 과부하에 빠지거나 하기 쉽다. 반대로 성형온도가 지나치게 높으면, 생분해성 폴리에스테르 수지가 분해되고, 얻어지는 압출성형체의 강도가 저하되거나, 착색되는 등의 문제가 발생하기 쉬워진다. 한편, 금형온도는 $(T_m-20)^\circ\text{C}$ 이하로 하는 것이 바람직하다. 생분해성 수지의 내열성을 높일 목적으로 금형 내에서 결정화를 촉진할 경우에는, $(T_g+20)^\circ\text{C}\sim(T_m-20)^\circ\text{C}$ 에서 소정시간 유지한 후, T_g 이하로 냉각하는 것이 바람직하다. 이것에 대하여 결정화할 경우에는 T_g 이하로 냉각한 후, 다시 $T_g\sim(T_m-20)^\circ\text{C}$ 에서 열처리하는 것이 바람직하다.
- [0071] 상기 사출성형법에 의해 제조되는 사출성형품의 형태는 특별히 한정되지 않고, 구체예로서는 접시, 공기, 사발, 젓가락, 스푼, 포크, 나이프 등의 식기, 유동체용 용기, 용기용 캡, 정규, 필기구, 클리어 케이스, CD 케이스 등의 사무용품, 부엌용 3각 코너, 쓰레기통, 세면기, 칫솔, 빗, 행거 등의 일용품, 화분, 육묘 포트 등의 농업·원예용 자재, 프라모델 등의 각종 완구류, 에어컨 패널, 냉장고 트레이, 각종 케이스체 등의 전자제품용 수지 부품, 범퍼, 계기판, 도어 트림 등의 자동차용 수지부품 등이 예시된다. 또, 유동체용 용기의 형태는 특별히 한정되지 않지만, 유동체를 수용하기 위해서는 깊이 20mm이상으로 성형되어 있는 것이 바람직하다. 용기의 두께는 특별하게 한정되지 않지만, 강력의 관점에서 0.1mm이상인 것이 바람직하고, 0.1~5mm인 것이 보다 바람직하다. 유동체용 용기의 구체예로서는 유제품이나 청량음료수나 주류 등을 위한 음료용 컵 및 음료용 병, 간장, 소스, 마요네즈, 케첩, 식용유 등의 조미료의 일시보존 용기, 샴푸·린스 등의 용기, 화장용 용기, 농약용 용기 등이 예시된다.
- [0072] [실시예]
- [0073] 다음에, 실시예에 기초하여 본 발명을 구체적으로 설명한다. 또, 이하의 실시예·비교예에 있어서의 각종 특성의 측정 및 평가는 다음 방법에 의해 실시했다.
- [0074] (분자량)
- [0075] 시차굴절률 검출기를 구비한 겔 침투 크로마토그래피(GPC) 장치(시마즈세이사쿠쇼사제)를 사용하고, 테트라히드로푸란을 용출액으로 해서 40°C 에서 표준 폴리스티렌 환산으로 구했다.
- [0076] (유리전이온도, 용점($^\circ\text{C}$))
- [0077] 퍼킨엘머사제 시차주사형 열량계 DSC-7형을 사용하고, 승온속도 $20^\circ\text{C}/\text{분}$ 으로 측정된 용해 흡수 곡선의 초기 극값과 극값을 부여하는 온도를 유리전이온도와 용점으로 했다.
- [0078] (용융점도[MFR](g/10분))
- [0079] JIS K7210에 따라, 부속서A 표 1의 F의 조건에서 측정했다.
- [0080] (신장점도)
- [0081] 신장점도 측정장치 RME(레오메트릭사제)를 사용하여, $60\text{mm}\times 7\text{mm}\times 1\text{mm}$ 의 시험편을 제작하고, 그 양단을 금속 벨트 클램프에 의해 지지한 후, 수지 조성물의 용점보다 10°C 높은 온도에서, 변형속도 0.1sec^{-1} 로 신장시켜서 측정 샘플에 신장변형을 가하여, 변형 중에 핀치롤러에 가해지는 토크를 검출함으로써 신장점도를 구했다.
- [0082] (변형 경화계수(a_2/a_1))[도 1 참조]
- [0083] 신장시간과 신장점도의 양 대수 플롯에 있어서, 굴곡점이 나타날 때까지의 신장 초기의 선형영역의 경사(a_1)와, 굴곡점 이후의 신장 후기의 경사(a_2)의 비(a_2/a_1)에 의해 산출되었다.
- [0084] (결정화속도 지수[도 2 참조])
- [0085] DSC 장치(퍼킨엘머사제 Pyris1 DSC)를 사용하고, 20°C 로부터 $200^\circ\text{C}(+500^\circ\text{C}/\text{분})$ 로 승온한 후, 200°C 에서 5분간 유지하고, 200°C 로부터 $130^\circ\text{C}(-500^\circ\text{C}/\text{분})$ 로 강온하며, 그 후에 130°C 로 유지하여 결정화시켰다. 최종적으로 도달하는 결정화도를 1로 했을 때, 결정화도가 0.5에 도달한 시간을 결정화속도 지수(분)로서 구했다.
- [0086] (굴곡탄성률)

- [0087] ASTM-790에 준해서 5인치×1/2인치×1/8인치의 시험편을 제작하고, 변형속도 1mm/분으로 하중을 가하여 굴곡탄성률을 측정했다.
- [0088] (겉보기 밀도(g/cm^3))
- [0089] 얻어진 발포체를 물속에 침지했을 때에 겉보기상 증가한 물의 체적을 이 발포체의 체적으로 했다. 그리고, 이 발포체의 질량을 상기와 같이 해서 구한 체적으로 나누어서 겉보기 밀도를 산출했다.
- [0090] (발포배율)
- [0091] 발포체를 구성하는 수지의 참된 밀도를 상기 발포체의 겉보기 밀도로 나누어서 산출했다.
- [0092] (발포체 외관)
- [0093] 육안으로 하기의 평가결과를 구하고, 그 평가결과를 하기의 기호로 나타냈다.
- [0094] ◎:매우 균일한 평면형상이며, 표면에 미관이 있다.
- [0095] ○:균일한 평면형상이며, 표면의 거칠어짐이 없다.
- [0096] △:일부 불균일한 평면형상으로 되지만, 표면의 거칠어짐이 없다.
- [0097] ×:불균일한 평면형상으로 되고, 파포에 의한 표면의 거칠어짐이 있다.
- [0098] 삭제
- [0099] 삭제
- [0100] (사출성형성의 평가)
- [0101] 사출성형장치(도시바키카이제 IS-100E)를 사용하여 이형 컵형(지름 38mm, 높이 300mm)에 사출성형을 행하고(성형온도 200℃, 금형온도 15℃), 양호하게 컵이 이형 가능할 때까지의 사이클 시간을 조사했다. 또한, 성형체의 외관에 대하여 육안으로 하기의 평가결과를 구하고, 그 평가결과를 하기의 기호로 나타냈다.
- [0102] ◎:표면이 매우 균일한 상태에 있고, 겹이 거의 보이지 않는다.
- [0103] ○:표면이 균일한 상태에 있고, 겹이 거의 보이지 않는다.
- [0104] △:표면에 일부 불균일한 개소가 있고, 겹이 약간 보인다.
- [0105] ×:표면에 불균일한 개소가 있고, 겹이 보인다.
- [0106] (블로우 성형성의 평가)
- [0107] 블로우 성형장치(닛세이 에이에스비사제 ASB-50HT)를 사용하고, 성형온도 200℃에서 지름 30mm, 높이 100mm, 두께 3.5mm의 블리 폼을 제작했다. 그 후, 이것을 표면온도 80℃로 가온하고, 병형상의 금형(지름 90mm, 높이 250mm)을 향해서 블로우 성형을 행하여 두께 0.35mm의 성형체를 얻었다. 이 성형체의 외관에 대하여 육안으로 하기의 평가결과를 구하고, 그 평가결과를 하기의 기호로 나타냈다.
- [0108] ◎:표면이 매우 균일한 상태에 있고, 양호하며 목적과 같다.
- [0109] ○:표면이 균일한 상태에 있고, 양호하며 거의 목적과 같다.
- [0110] △:표면에 일부 불균일한 개소가 있지만 거의 목적과 같다.
- [0111] ×:표면에 불균일한 개소가 있고, 목적대로 성형을 할 수 없었다.
- [0112] ××:전혀 형태를 이루지 못했다.
- [0113] (생분해성 평가)
- [0114] 시료편(세로 10cm×가로 5cm×두께 2cm)를 채취하고, 가정용 음식찌꺼기로 이루어지는 발효 컴포스트로 ISOL 4855에 준하여 컴포스트 처리를 행했다. 즉, 시료편을 온도 58℃에서 45일 처리한 후에 컴포스트 중에서부터 과

내서, 그 생분해율로부터 생분해성을 평가함과 아울러, 눈으로 관찰도 행하여 종합적으로 생분해성을 판정했다. 하기의 판정결과를 하기의 기호로 나타냈다.

- [0115] ×:형태는 전혀 변화없음. 생분해율 10%미만.
- [0116] △:형태를 유지하고 있지만, 생분해율 10%이상 40%미만.
- [0117] ○:부분적 또는 절반정도 붕괴되고, 생분해율 40%이상 70%미만.
- [0118] ◎:대부분 붕괴되어 있고, 생분해율 70%이상.
- [0119] 이하의 실시예 및 비교예에 사용한 원료는 다음과 같다.
- [0120] (A)생분해성 폴리에스테르 수지
- [0121] A1:폴리L-유산(중량평균 분자량 10만, L체 99mol%, D체 1mol%, 결정화속도 지수 95, 카길다우사제)
- [0122] A2:폴리L-유산(중량평균 분자량 10만, L체 90mol%, D체 10mol%, 결정화속도 지수>100)
- [0123] A3:부탄디올과 아디핀산과 테레프탈산의 비율(몰비)이 50/27.8/22.2, 유리전이온도가 -28℃, 용점이 110℃, MFR이 10g/10분인 코폴리에스테르 수지.
- [0124] A4:폴리부틸렌숙시네이트아디페이트[PBSA](부탄디올과 숙신산과 아디핀산의 비율(몰비)이 100/80/20, 유리전이 온도가 -45℃, 용점이 105℃, MFR이 25g/10분).
- [0125] A5:폴리부틸렌숙시네이트[PBS](부탄디올과 숙신산의 비율(몰비)이 50/50, 유리전이온도가 -32℃, 용점이 115℃, MFR이 30g/10분).
- [0126] (B1)(메타)아크릴산에스테르:
- [0127] PEGDM:폴리에틸렌글리콜디메타크릴레이트(니혼유시사제)
- [0128] TMPM:트리메틸프로판트리메타크릴레이트(니혼유시사제)
- [0129] PEGDA:폴리에틸렌글리콜디아크릴레이트(니혼유시사제)
- [0130] GM:글리시딜메타크릴레이트(니혼유시사제)
- [0131] (B2)글리시딜에테르
- [0132] PEGDGE:폴리에틸렌글리콜디글리시딜에테르(니혼유시사제)
- [0133] (C)과산화물
- [0134] C1:디-t-부틸퍼옥사이드(니혼유시사제)
- [0135] C2:2,5-디메틸-2,5-비스(t-부틸퍼옥시)헥신-3(니혼유시사제, 가소제인 아세틸트리부틸구연산에 10% 용액으로 되도록 용해해서 사용했다.)
- [0136] <실시예1>
- [0137] 스크루가 2조 스크루 형상인 2축혼련기(도시바키카이사제 TEM-37BS)를 이용해서 수지 조성물을 얻었다. 이 2축 혼련기의 구성은 다음과 같이 했다. 즉, 수지공급부가 깊은 홈의 정 리드스크루로부터 얇은 홈의 정 리드스크루로 이행하는 것으로 했다. 그리고, 그 후에 뉴트럴 니딩 디스크 2개, 역 리드스크루를 설치한 후, 정 리드스크루부에서 액체주입을 행할 수 있는 것으로 했다. 또한, 그 직후부터 도 3에 나타내는 바와 같은 스크루나 니딩 디스크를 혼련부로서 사용했다. 상세하게는 (d), (d), (e), (e), (d), (d), (e), (b), (c), (a)의 순서의 혼련 부를 경유한 후, 벤트 흡인하고나서 0.4mm 지름×3구멍의 다이로부터 스트랜드를 밀어내는 것으로 했다.
- [0138] 이러한 2축혼련기를 준비한 후, 생분해성 폴리에스테르 수지(A1)를 사용하고, 이것에 결정 핵제로서의 평균입경 2.5 μ m의 탭클를 1.0질량% 드라이 블렌드한 뒤, 온도 200℃의 상기 2축혼련기에 공급했다. 그리고 혼련기로부터 밀어내어진 스트랜드를 계속해서 냉각 버스로 냉각한 후, 펠레타이저로 커트해서 생분해성 폴리에스테르 수지의 펠릿을 채취했다. 액체주입에 제공된 용액은 (메타)아크릴산에스테르(B1) 성분으로서의 폴리에틸렌글리콜디메타 크릴레이트(PEGDM)와, 과산화물(C1)과, 희석제 성분으로서의 아세틸트리부틸구연산을 질량비 1/2/5로 배합한 것으로 했다. 이 용액을 액체정량 펌프로 표 1에 나타내는 바와 같은 조건으로 주입했다. 혼련기로부터의 토출량은 20kg/hr, 스크루의 회전수는 150rpm인 조건으로 제조했다. 얻어진 조성물을 건조시켜서 그 물성을 시험했다.

그 결과를 표 1에 나타낸다.

표 1

* 1) : 측정불능
× 2) : 파포

비교예	시	시	생분해성 폴리에스테르 수지 조성물의 원료				수지 조성물의 물성				발포성형체		성형체		생분해성				
			생분해성 폴리에스테르 수지	(메타)아크릴산에스테르	글리시딜에테르	과산화물	용점	MFR	변형경화 계수	결정화 속도 지수	겔화 지수 1	겔화 지수 2	공극 탄성률	발포 배율		외관	사출성형 사이클	사출성형 외관	블로우 성형성
1	A1	100	PEGDM	0.2	-	C1	0.4	168	1.2	2.2	1.0	0.5	0.2	4090	8	◎	-	-	-
2	A1	100	PEGDM	0.5	-	C1	0.1	167	0.6	2.5	1.5	0.9	0.3	4110	9	◎	21	◎	○
3	A1	100	PEGDM	3.0	-	C1	0.5	165	0.2	3	1.4	1.8	0.5	4150	10	○	-	-	-
4	A1	100	PEGDM	0.05	-	C1	2.0	166	0.4	2	0.9	1.5	0.4	4000	10	○	-	-	-
5	A1	100	PEGDM	0.5	-	C2	1.0	166	0.7	2.4	1.5	0.8	0.3	4100	9	◎	-	-	-
6	A1	100	-	-	PEGDGE	0.2	C1	1.0	165	2.0	2.6	1.1	0.3	3870	7	◎	23	◎	○
7	A1	100	TMPM	0.2	-	C1	0.4	166	1.6	2.7	1.2	0.4	0.2	3650	8	◎	22	◎	○
8	A1	100	PEGDA	0.2	-	C1	1.0	167	1.2	2.7	1.2	0.5	0.2	3660	8	◎	-	-	-
9	A1	100	GM	0.5	-	C1	0.1	167	0.4	3.1	1.3	1.6	0.4	3720	10	○	-	-	-
10	A2	100	PEGDM	0.1	-	C1	0.2	167	1.0	2.3	0.8	0.5	0.2	1980	8	◎	-	-	-
11	A1/A3	50/50	PEGDM	0.2	-	C1	0.4	110	1.2	2.2	1.0	0.5	0.3	1560	8	◎	20	◎	○
12	A1/A4	50/50	PEGDM	0.2	-	C1	0.4	105	1.4	2.3	0.7	0.4	0.2	1480	8	◎	-	-	-
13	A1/A5	50/50	PEGDM	0.2	-	C1	0.4	115	1.2	2.4	1.7	0.5	0.2	2110	8	◎	-	-	-
14	A5	100	PEGDM	0.1	-	C1	0.2	115	2.1	2.2	1.3	0.2	0.1	1360	6	◎	-	-	-
15	A1	100	PEGDM	0.2	PEGDGE	0.2	C1	0.5	167	0.8	2.3	1.4	0.7	4100	9	◎	20	◎	○
1	A1	100	-	-	-	C1	5.0	165	36.5	* 1)	68	0.05	0.0	3170	2.5	× 2)	37	◎	×
2	A1	100	PEGDM	3.0	-	-	-	165	38.0	* 1)	83	0.00	0.0	3050	2.2	× 2)	48	○	×
3	A2	100	-	-	-	C1	0.5	165	37.0	* 1)	>100	0.00	0.0	2840	2.5	△	-	-	-
4	A1	100	PEGDM	6.0	-	C1	11.0	165	* 1)	* 1)	0.06	-	-	-	-	-	-	-	-
5	A1	100	-	0	-	-	-	167	32.0	* 1)	110	0.00	0.0	2600	3.0	△	76	◎	××

[0139]

[0140]

[0141]

[0142]

[0143]

다음에 발포시험을 행했다. 이 발포시험시에는 발포제로서 액화탄산가스를 사용하고, 연속 압출 발포시트화 장치(2축혼련기 PCM-45(이케가이사제), 서클 다이의 립 폭 0.7mm, 다이 구멍 지름 65mm)를 사용하여, 압출온도 200℃, 냉각온도 150℃, 다이온도 160℃, 토출량 20kg/hr로 해서 탄산가스 농도를 변경하면서 최대발포배율로 되는 조건으로 시트화를 행했다. 그 결과를 표 1에 나타낸다.

<실시예2~15, 비교예1~5>

생분해성 폴리에스테르 수지(A), (메타)아크릴산에스테르(B1), 글리시딜에테르(B2) 및 과산화물(C)을 각각 표 1에 나타내는 종류와 양으로 바꾸었다. 그리고, 그것 이외는 실시예1과 같은 방법으로 해서 조성물을 얻었다. 또한, 실시예1과 마찬가지로 발포시험을 행했다. 이 발포시험시에는, 실시예10~14에 있어서의 냉각온도와 다이온도는 실시예1의 그들보다 20℃ 낮은 온도를 적용했다. 얻어진 조성물의 물성과 발포시험의 결과를 표 1에 나타낸다.

실시예2, 6, 7, 11, 15 및 비교예1, 2, 5에서 얻어진 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물에 대한 사출성형성, 블로우 성형성의 평가결과를 표 1에 나타낸다. 표 1에는 생분해성의 평가결과도 함께 나타낸다.

- [0144] 표 1로부터 명확한 바와 같이, 실시예1~9, 15의 조성물은 생분해성 폴리에스테르 수지(A) 외에 가교제로서의 (메타)아크릴산에스테르(B1) 및/또는 글리시딜에테르(B2)를 함유하고 있었으므로 굴곡탄성률이 뛰어난 것이었다. 또한 압출발포체는 독립기포에서 세밀한 기포지름을 갖고, 또 겔화지수 2가 낮으며 큰 겔입자가 거의 존재하지 않았으므로 미관을 갖는 것이었다. 실시예10~14의 것은 생분해성 폴리에스테르 수지를 변경해도 실용적인 굴곡탄성률을 갖고, 독립기포에서 세밀한 기포지름을 가지며, 또한 겔화지수 2가 낮고 큰 겔입자가 거의 존재하지 않았으므로 미관을 갖는 것이었다. 그 중에서도, 실시예11~14의 것은 굴곡탄성률이 작고, 독립기포에서 세밀한 기포지름을 가지며, 또 겔화지수 2가 낮고 큰 겔입자가 거의 존재하지 않는 유연한 발포체였다.
- [0145] 실시예1~15의 수지 조성물은 결정화속도 지수가 낮고, 즉 결정화속도가 빠르고, 사출성형법, 블로우 성형법 중 어느 것에 있어서도 양호한 성형체를 얻을 수 있었다.
- [0146] 비교예1, 3, 5의 것은, 가교제로서의 (메타)아크릴산에스테르(B1)도 글리시딜에테르(B2)도 함유하고 있지 않으므로 용융점도가 향상되지 않고, 굴곡탄성률을 대표로 하는 기계적 강도의 개선이 도모되지 않으며, 변형 경화 계수도 낮은 것이었다. 이들 수지를 발포체로 가공하고자 했지만, 만족스러운 발포체를 얻을 수 없었다.
- [0147] 비교예2의 것은 과산화물(C)을 사용하지 않았으므로 굴곡탄성률을 대표로 하는 기계적 강도의 개선이 도모되지 않고, 변형 경화계수도 낮은 것이었다. 이 수지를 발포체로 가공하고자 했지만, 만족스러운 발포체를 얻을 수 없었다.
- [0148] <실시예16~19, 비교예6~8>
- [0149] 실시예1에 있어서는 혼련부의 스크루구성 및 스크루회전수는 상술과 같으며, 이것을 표 2에 다시 게재한다.
- [0150] 이것에 대하여 실시예16~19, 비교예6~8에서는, 혼련부의 스크루구성 및 스크루회전수를 표 2에 나타내는 바와 같이 변경했다. 그리고, 그것 이외는 실시예1과 마찬가지로 해서 조성물을 얻었다. 얻어진 조성물의 물성과 이 조성물을 이용하여 각종 성형을 행했을 때의 결과와 생분해성을 표 2에 나타낸다.

표 2

비교예	혼련부 스크루구성										수지 조성물의 물성							발포성형체			성형체			생근해성
	1	16	17	18	19	6	7	8	스크루회전 rpm	용점 °C	PPA g/10분	변형경화계수	결정화 속도 지수	겔화 지수 1 %	겔화 지수 2 %	굴곡탄성률 MPa	발포배율	외관	사출성형 시간(초)	사출성형 외관	블로우 성형성			
비교예	d, d	b	b	d, d	d, d	b	b	d, d	e, e	168	1.2	2.2	1.0	0.5	0.2	4000	8	◎	-	-	-			
비교예	b	b	b	b, b	d, d	b	b	b, b	e	167	1.1	2.5	1.5	0.6	0.3	4000	8	◎	21	○	○			
비교예	b	b	b, b	d, d	d, d	b	b	b, b	e	167	1.3	3	1.2	0.4	0.1	4050	9	◎	-	-	-			
비교예	d, d	e, e	f, f	e	b	c	a	e, e	f, f	166	1.0	2	1.3	0.5	0.2	4070	8	◎	-	-	-			
비교예	d, d	e, e	f, f	e	b	c	a	e, e	f, f	167	2.2	2.4	2.2	0.5	0.2	3900	8	◎	20	◎	◎			
비교예	b	b	b, b	d	b	c	a	b	b	166	13.2	1.3	10.5	2.5	1.1	-	3	△	-	-	-			
비교예	b	b	b, b	d	b	c	a	b	b	167	15.6	0.8	23.4	1.4	0.6	-	2.5	×	24	△	△			
비교예	d, d	e, e	f, f	e	b	c	a	e, e	f, f	165	34.0	-	85.0	-	-	-	-	-	-	-	-			

[0151]

[0152]

실시예16~19에 있어서는, 혼련부의 스크루구성이 정 리드 니딩 디스크, 뉴트럴 니딩 디스크 등의 니딩 디스크와, 역 리드스크루와, 정 리드스크루를 조합시켜서 사용하고 있는 것, 및 스크루회전이 높은 것에 의해 양호한 혼련·분산이 행해져서 가교반응이 높아졌다. 이것에 의해 실시예1과 마찬가지로 용융점도, 변형 경화계수가 높고 또한 결정화속도 지수가 낮은 수지 조성물을 얻었다. 이들 수지 조성물은 큰 겔은 거의 보이지 않고, 겔이 매우 작은 상태로 분산되어 있었다. 또한, 굴곡탄성률을 대표로 하는 기계적 강도의 개선을 도모할 수 있었다.

[0153]

발포성형체는 독립기포에서 세밀한 기포지름을 갖고, 미관을 갖는 것이었다. 또 사출성형법, 블로우 성형법 중 어느 것에 있어서도 양호한 성형체를 얻을 수 있었다.

[0154]

비교예6에 있어서는, 니딩 디스크의 수가 적었으므로 수지 조성물에 비교적 큰 겔이 존재하고, 혼련·분산이 균일하게 이루어져 있지 않은 것을 알 수 있었다. 발포성형을 행한 결과, 성형체의 외관을 저해하는 겔이 눈에 띄었다. 사출성형 및 블로우 성형에 대해서는 평가를 행하지 않았다.

[0155]

비교예7에 있어서는, 비교예6과 마찬가지로 니딩 디스크의 수가 적었으므로 스크루회전이 높은데도 불구하고 수지 조성물에 비교적 큰 겔이 존재하며, 혼련·분산이 균일하게 이루어져 있지 않은 것을 알 수 있었다. 발포성형을 행한 결과, 성형체의 외관을 저해하는 겔이 눈에 띄었다. 이들 수지 조성물을 이용하여 사출성형 및 블로우

우 성형에 대해서 평가한 결과, 사출성형 사이클은 길고, 사출성형 외관도 일부에 불균일한 개소가 있으며, 블로우 성형성도 그다지 좋지 않았다.

[0156] 비교예8에 있어서는, 혼련부의 스크루구성을 강혼련 분산 타입으로 변경했지만, 스크루의 회전수를 너무 높게 했으므로 수지의 발열과 세어에 의해 반대로 대폭적인 점도저하를 일으켰다. 따라서 성형체를 얻을 수 없어 그 평가가 불가능했다.

[0157] <실시예20>

[0158] 실시예1에서 제조한 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물을 원료로 해서, 탠덤형 압출발포장치(EXT-1=50mmΦ, EXT-2=50mmΦ)의 단축스크루 타입, 다이 1.5mmΦ×28H1s)를 사용하고, 용융온도 200℃, EXT-2의 온도 150℃, 다이 온도 135℃, 토출량 7.5kg/hr의 조건하에서 발포제로서 부탄가스를 10% 주입 혼련하여 그물눈형상 발포체를 얻었다. 기포형태는 연속기포에 의한 것이지만, 발포배율은 36배이며, 그물눈형상 사조(絲條)체의 표면은 균일하고 매우 아름다운 외관을 갖고 있었다.

[0159] <실시예21>

[0160] 실시예13의 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물을 원료로 해서, 발포제로서는 아조디카르복실아미드계 열분해형 발포제(에이와카세이사제 비니포르(vinyfor) AC#3)를 1.5질량%가 되도록 드라이 블렌드해서 발포시험을 행했다. 즉, 단축형 스크루 55mm 지름의 T다이 시험기(스루저사형 스태틱 믹서 3.5단 병설, 슬릿길이 500mm, 슬릿폭 1.2mm)를 사용하여 용융온도 210℃, T다이온도 160℃, 스크루회전수 16rpm, 인취속도 3m/분으로 제막했다. 제막시의 발포상태는 독립기포이고, 또한 균일한 발포배율 5.5배의 시트였다. 큰 겹은 전혀 없었고, 매우 미관을 갖는 시트였다.

[0161] <실시예22>

[0162] 실시예2의 생분해성 수지 조성물을 단축형 용융 압출장치(30mmΦEXT)로 200℃에서 용융하고, 1mm 지름의 사조로서 인취하여 1mm 길이로 커트해서 입자를 제작했다. 이 입자를 일단 건조시킨 후, 발포제로서 부탄가스를 사용하여, 배치 발포시험(방폭형 내압용기를 사용하여 130℃의 온도에서 10MPa로 부탄가스를 함침한 후, 상압으로 되돌림)을 행했다. 얻어진 발포입자는 매우 균일하고, 발포배율은 45배이며, 독립기포로 구성되어 있는 것이었다.

도면의 간단한 설명

[0016] 도 1은, 굴곡점이 나타날 때까지의 신장 초기의 선형영역의 경사(a1)와 굴곡점 이후의 신장 후기의 경사(a2)의 비(a2/a1, 변형 경화계수)를 구할 때의 신장시간과 신장점도의 관계를 나타내는 도면이다.

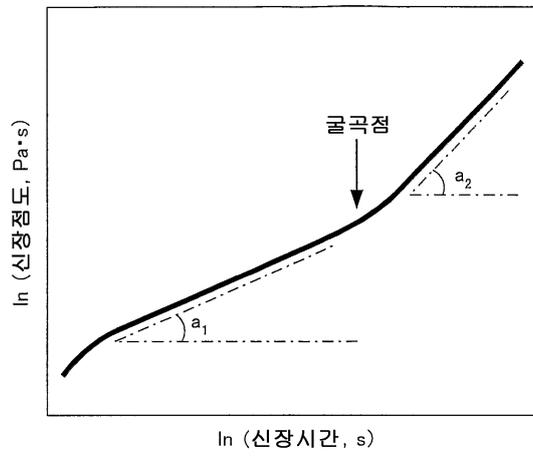
[0017] 도 2는, 최종적으로 도달하는 결정화도(θ)의 2분의 1에 도달할 때까지의 시간(분)으로 나타내어지는 결정화 속도계수를 구할 때의, 결정화도(θ)와 시간의 관계를 나타내는 도면이다.

[0018] 도 3은, 본 발명에 있어서의 2축혼련기의 대표적 스크루 파트를 나타내는 도면이다.

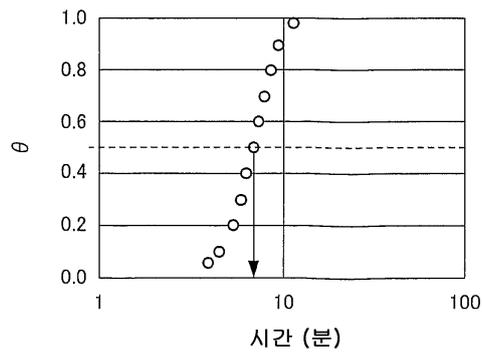
[0019] 도 4는, 본 발명에 있어서의 2축혼련기의 다른 대표적 스크루 파트를 나타내는 도면이다.

도면

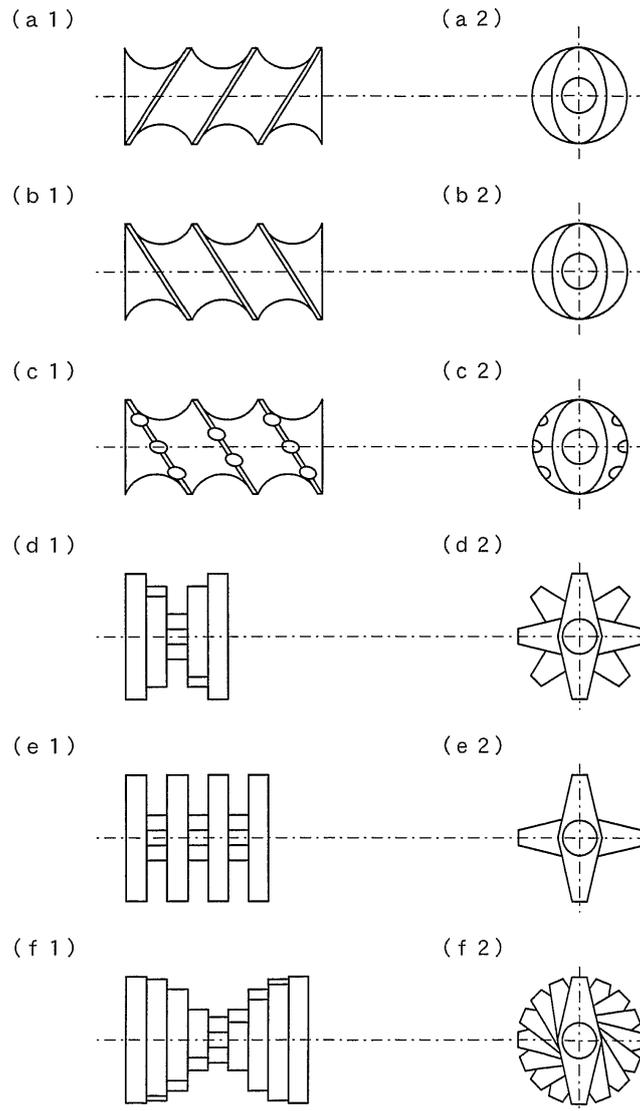
도면1



도면2



도면3



도면4

