(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl.
B65D 30/08 (2006.01)

(45) 공고일자 2007년01월30일
(11) 등록번호 10-0675606
(24) 등록일자 2007년01월23일

(21) 출원번호 10-2001-7008136
(22) 출원일자 2001년06월25일
심사청구일자 2005년10월05일
번역문 제출일자 2001년06월25일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2000/007399
국제출원일자 2000년10월23일

(65) 공개번호 10-2001-0099957
(43) 공개일자 2001년11월09일

(87) 국제공개번호 WO 2001/30571
국제공개일자 2001년05월03일

(81) 지정국 국내특허 : 캐나다, 중국, 대한민국, 미국,

EP 유럽특허 : 독일, 프랑스, 영국, 이탈리아, 네덜란드, 스웨덴,

(30) 우선권주장 99-305758 1999년10월27일 일본(JP)

(73) 특허권자
미쓰비시 쥬시 가부시끼가이샤
일본 도쿄도 지요다꾸 마루노우찌 2쵸메 5방 2고

(72) 발명자
데라다시게노리
일본526-8660시가켄나가하마시미츠야쵸5반8고미쓰비시쥬시가부시끼가이샤나가하마고죠내

다카기준
일본100-0005도쿄도지요다쿠마루노우치2쵸메5반2고미쓰비시쥬시가부시끼가이샤내

(74) 대리인
김정욱
박종혁
정삼영

심사관 : 한주철

전체 청구항 수 : 총 3 항

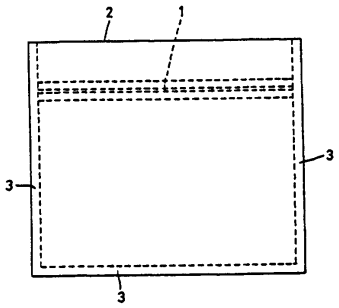
(54) 생분해성 백

(57) 요약

저온에서의 히트시일이 가능하며, 물결모양의 주름이 없이 투명성을 가지며, 자연환경중에서 분해성을 갖는 백을 제공하는 것이다.

폴리락트산계 중합체를 주성분으로 하는 2축연신필름과, 소정의 구조를 가지는 지방족 폴리에스테르를 주성분으로 하는 필름과의 적층체를, 폴리락트산계 중합체를 주성분으로 하는 2축연신필름이 외층을 이루도록 히트시일을 한다.

대표도

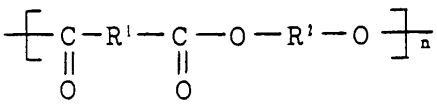


특허청구의 범위

청구항 1.

폴리락트산계 중합체를 주성분으로 하는 2축연신필름과, 화학식 1의 구조를 가지며, 결정화 융해열 ΔHm(J/g)이 45≤ΔHm≤55인 지방족 폴리에스테르를 주성분으로 하는 필름과의 적층체를 폴리락트산계 중합체를 주성분으로 하는 2축연신필름이 외층을 이루도록 히트시일을 하여 이루어진 생분해성 백.

(화학식 1)



(식중, R^1 및 R^2는 탄소수 2 내지 10의 알킬렌기 또는 시클로알킬렌기이다. n은 중량평균분자량이 2만 내지 30만이 되는데에 필요한 중합도이다. n개의 R^1 또는 R^2는 각각 동일하여도 달라져 있어도 좋다. 또 식중에는, 에스테르 결합잔기 대신에, 우레탄 결합잔기 및/또는 카보네이트 결합잔기를 중량평균분자량의 5%까지 함유할 수 있다.)

청구항 2.

제 1 항에 있어서, 상기 생분해성 백의 입구부분에 생분해성 수지로 이루어진 지퍼를 설치한 것을 특징으로 하는 생분해성 백.

청구항 3.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 상기 지방족 폴리에스테르가, 1,4-부탄디올, 숙신산, 아디프산을 주성분으로 하는 공중합체인 것을 특징으로 하는 생분해성 백.

명세서

기술분야

본 발명은 생분해성 백에 관한 것이다.

배경기술

폭넓은 용도로 투명성과 히트시일성(heat sealability)에 우수한 플라스틱필름은 식품보존용 백을 전형적인 예로 한 일반 포장재 용도를 비롯하여, 어업용, 농업용, 건축용, 의료용 등의 분야에서 요구되고 있다.

투명성은 통상 광선투과율로 나타내며, 투과율이 높은 것일수록 투명성이 우수하다. 투명성에 우수한 필름은 내용물을 외측으로부터 볼 수가 있음으로 포장재료로서 즐겨 사용된다.

또, 히트시일이란, 가열 바나 가열 판 혹은 가열 롤 등을 사용하여 필름을 포개어 합쳐서, 그의 접촉부를 열과 압력으로 접합하는 방법을 말한다.

그런데, 종래의 플라스틱 제품의 대부분, 특히 플라스틱 포장재는 사용후 곧 폐기하는 것이 많으며, 그 처리문제가 지적되고 있다. 일반포장용 플라스틱으로서 대표적인 것으로는, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌테레프탈레이트 (PET) 등을 들 수 있으나, 이들 재료는 연소시의 발열량이 많아, 연소처리중에 연소로를 손상시킬 염려가 있다. 더욱이 현재에도 사용량이 많은 폴리염화비닐은 그것의 자기소화성 때문에 연소할 수가 없다. 또 이와 같은 소각할 수 없는 재료도 포함하여 플라스틱 제품은 매립처리되는 것이 많으나, 그 과학적, 생물적 안정성 때문에 거의 분해되지 않고 잔류하여, 매립지의 수명을 짧게 하는 등의 문제를 일으키고 있다. 따라서 연소열량이 낮고, 토양중에서 분해하고 또한 안전한 것이 요망되어 많은 연구가 이루어지고 있다.

그 일예로서, 폴리락트산이 있다. 폴리락트산은 연소열량은 폴리에틸렌의 절반 이하이고, 토양중·수중에서 자연이 가수분해가 진행하고, 이어서 미생물에 의해 무해한 분해물로 된다. 현재, 폴리락트산을 사용하여 성형물, 구체적으로는 필름·판이나 병 등의 용기 등을 얻는 연구가 이루어지고 있다.

그렇지만, 상기 폴리락트산은 인장시의 신장이 3 내지 8% 밖에 안되고, 대단히 무른 재료인 것은 이미 알려져 있으며, 이것을 필름으로 한 경우, 무연신으로서는 실용상 사용하기 어렵다. 그래서 일본국 특개평 9-111107호 공보 등에 개시되어 있는 바와 같이, 다른 지방족 폴리에스테르를 수중량부 배합하는 것으로, 내충격성을 개량하는 것이 시도되고 있으나, 이들의 필름을 실온보다도 약간 높은 온도에 방치하면, 파단신도, 히트시일 강도 등의 물성이 경시적으로 변화해 버리는 문제가 있었다.

또 일본국 특개평 10-146936호 공보에서는, 폴리락트산계 중합체와 특정의 지방족 폴리에스테르로 이루어진 내층필름과, 폴리락트산계 중합체로 이루어진 연신필름을 외층으로 한 적층필름을 사용하여, 히트시일성 및 투명성에 우수한 생분해성 필름의 백이 검토되고 있다. 그렇지만, 이 적층필름은 고온으로 올리지 않으면 히트시일할 수가 없고, 히트시일에 의해 외층필름에 물결모양의 주름이 발생한다는 문제를 가지고 있었다.

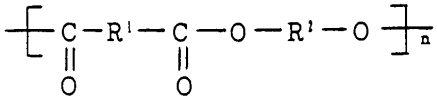
그래서, 본 발명은 저온에서의 히트시일이 가능하며, 물결모양의 주름이 없고, 투명성을 가지고, 자연환경중에서 분해성을 갖는 백을 제공하는 것이다.

발명의 상세한 설명

(발명의 개시)

본 발명은, 폴리락트산계 중합체를 주성분으로 하는 2축연신필름과, 화학식 1의 구조를 가지며, 결정화융해열 ΔHm(J/g)이 45≤ΔHm≤55인 지방족 폴리에스테르를 주성분으로 하는 필름과의 적층체를 폴리락트산계 중합체를 주성분으로 하는 2축연신필름이 외층이 되도록 히트시일하여 이루어지는 생분해성 백을 제공함으로써, 상기의 과제를 해결한 것이다.

화학식 1



(식중, R^1 및 R^2는 탄소수 2 내지 10의 알킬렌기 또는 시클로알킬렌기이다. n은 중량평균분자량이 2만 내지 30만이 되는데에 필요한 중합도이다. n개의 R^1 또는 R^2는 각각 동일하여도 달라도 좋다. 또 식중에는, 에스테르 결합잔기 대신에, 우레탄 결합잔기 및/또는 카보네이트 결합잔기를 중량평균분자량의 5%까지 함유할 수 있다.)

본 발명의 바람직한 실시양태로서는, 입구부분에 생분해성 수지로 이루어진 지퍼를 설치한 것을 특징으로 하는 상기의 생분해성 백, 상기 지방족 폴리에스테르가 1,4-부탄디올, 숙신산, 아디프산을 주성분으로 하는 공중합체인 것을 특징으로 하는 상기 생분해성 백을 들 수 있다.

(발명을 실시하기 위한 최량의 형태)

이하, 본 발명의 실시형태를 설명한다.

본 발명에 관한 생분해성 백은, 폴리락트산계 중합체를 주성분으로 하는 2축연신필름과, 소정의 지방족 폴리에스테르를 주성분으로 하는 필름과의 적층체를 폴리락트산계 중합체를 주성분으로 하는 2축연신필름이 외층으로 되도록 히트시일한 것이다.

본 발명에서 사용되는 폴리락트산계 중합체는, L-, D- 또는 DL-락트산 단위를 주성분으로 하는 중합체로서, 소량 공중합성분으로서 다른 히드록시카르복실산 단위를 함유하여도 좋고, 또 소량의 사슬연장제 잔기를 함유하여도 좋다.

중합법으로서는, 축중합법, 개환중합법 등 공지의 방법을 채용할 수 있다. 예컨대, 축중합법에서는, L-락트산 또는 D-락트산 혹은 이들의 혼합물을 직접 탈수축중합하여, 임의의 조성을 가진 폴리락트산을 얻을 수 있다.

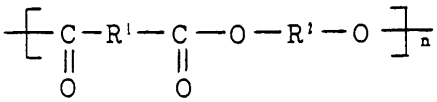
또 개환중합법(락티드법)에서는, 락트산의 환상2량체인 락티드를 필요에 따라서 중합조절제 등을 사용하면서, 선택된 촉매를 사용하여 폴리락트산을 얻을 수 있다.

폴리락트산으로 공중합되는 모노머로서는, 락트산의 광학이성체(L-락트산에 대하여는, D-락트산, D-락트산에 대하여는, L-락트산), 글리콜산, 3-히드록시부티르산, 4-히드록시부티르산, 2-히드록시-n-부티르산, 2-히드록시-3,3-디메틸부티르산, 2-히드록시-3-메틸부티르산, 2-메틸락트산, 2-히드록시카프로산 등의 2관능 지방족 히드록시 카르복실산이나 카프로락톤, 부티로락톤, 발레로락톤 등의 락톤류를 들 수 있다.

본 발명에 있어서 사용되는 폴리락트산계 중합체의 중량평균분자량의 바람직한 범위로서는 6만 내지 70만이며, 보다 바람직하게는 8만 내지 40만, 특히 바람직하게는 10만 내지 30만이다. 분자량이 지나치게 작으면 기계물성이나 내열성 등의 실용물성이 거의 발현되지 않으며, 너무 크면 용융점도가 너무 높아져서 성형가공성에 뒤떨어진다.

상기 소정의 지방족 폴리에스테르는, 화학식 1에서 표시되는 구조를 가지며, 지방족(지환족도 포함, 이하 같다.) 디카르복실산 단위 및 지방족 디올 단위를 주성분으로 하는 중합체이다.

(화학식 1)



또한, 식중, R^1 및 R^2는 탄소수 2 내지 10의 알킬렌기 또는 시클로로알킬렌기이다. n은 중량평균분자량이 2만 내지 30만으로 되는데에 필요한 중합도이다. n개의 R^1 또는 R^2는 각각 동일하여도 달라도 좋다.

또 식중에는 에스테르 결합잔기 대신에, 우레탄 결합잔기 및/또는 카보네이트 결합잔기를 중량평균분자량의 5%까지 함유할 수 있다. 이 우레탄 결합잔기나 카보네이트 결합잔기는 사슬연장제에 의한 잔기이다.

상기 지방 카르복실산 성분으로서는 숙신산, 아디프산, 수베르산, 세박산, 도데칸2산 등의 지방족 디카르복실산, 또는 이들의 무수물이나 유도체를 들 수 있다. 한편 지방족 알코올 성분으로서는, 에틸렌글리콜, 부탄디올, 헥산디올, 옥탄디올,

시클로펜탄디올, 시클로헥산디올, 시클로헥산디메타놀 등의 지방족 디올, 또는 이들의 유도체를 들 수 있다. 어느 것이나, 탄소수 2 내지 10의 알킬렌기 또는 시클로알킬렌기를 갖는 2관능성 화합물을 주성분으로 하는 것이 바람직하다. 물론, 이들 카르복실산 성분 혹은 알코올 성분의 어느 것에 있어서도 2종류 이상 사용하여도 상관이 없다.

또 용융점도의 향상을 위해 폴리머중에 분기를 마련할 목적으로 3관능 이상의 카르복실산, 알코올 혹은 히드록시카르복실산을 사용하여도 상관이 없다. 구체적으로는 말산, 타르타르산, 시트르산, 트리멜리트산, 피로멜리트산 혹은 펜타에리스리톨이나 트리메틸올프로판 등의 다관능성 성분을 사용할 수 있다. 이들의 성분은 다량으로 사용하면 얻어지는 폴리머가 가교구조를 가지며, 열가소성으로 되지 않거나, 열가소성이라도 부분적으로 고도로 가교구조를 가진 마이크로겔이 생겨서 필름으로 했을 때 피시아이(fish-eye)로 될 염려가 있다. 따라서 이들 다관능성 성분이, 폴리머중에 함유되는 비율은 극히 미량으로 폴리머의 화학적 성질, 물리적 성질을 크게 좌우하지 않는 정도로 제한이 된다.

더욱이 필요에 따라서 소량 공중합성분으로서, 테레프탈산과 같은 비지방족 디카르복실산 및/또는 비스페놀 A의 에틸렌옥사이드 부가물과 같은 비지방족 디올이나, 락트산 및/또는 락트산 이외의 히드록시 카르복실산을 사용하여도 좋다.

또 다시, 상기의 지방족 디카르복실산 단위와 지방족 디올 단위나, 상기의 각소량 공중합 성분 이외에, 다른 소량 공중합체 모노머로서, 락트산 및/또는 락트산이외의 히드록시 카르복실산 단위를 사용하여도 좋다.

상기 소정의 지방족 폴리에스테르의 중량평균분자량은, 2만 내지 30만이 좋고, 10만 내지 25만이 바람직하다. 2만보다 작으면 폴리머로서의 성질이 떨어지고, 특히 히트시일성의 향상에 이어지지 않을 뿐만 아니라 경시적으로 필름표면에 스며나오는 등의 불편을 생기게 한다. 또 30만 보다 크면 용융점도가 너무 높아져 필름으로 할 때의 압출성형성의 저하를 초래한다.

이들의 분자량으로 조정할 목적으로 상기한 바와 같이 올리고머 정도로 중합한 후에 소량의 사슬연장제를 사용할 수도 있다. 사슬연장제로서는, 지방족 폴리에스테르의 말단구조가 되는 카르복실기 또는 수산기와 반응하는 관능기를 2개 이상 가지는 화합물을 들 수 있다. 대표예로서는 톨릴렌-2,4-디이소시아네이트, 톨릴렌-2,6-디이소시아네이트, 4,4-디페닐메탄디이소시아네이트, 헥사메틸렌디이소시아네이트 등의 디이소시아네이트 화합물이나, 비스페놀 A 등의 디페놀 화합물이 있다. 이들이 반응하면 폴리머구조중에 각각 우레탄 결합잔기, 카보네이트 결합잔기로서 함유된다. 이들의 구조중에 함유되는 비율은 중량평균분자량의 5%까지이며, 이것을 초과하면 지방족 폴리에스테르로서의 특징(결정성, 융점, 물성, 생분해성 등)이 손실된다.

또한 내충격성의 개량효과, 내한성의 점에서 유리전이점(Tg)이 0℃ 이하인 것이 바람직하다.

특히 적합한 지방족 폴리에스테르로서는 예컨대 폴리에틸렌수베레이트, 폴리에틸렌세바케이트, 폴리에틸렌데칸디카르복실레이트, 폴리부틸렌숙시네이트, 폴리부틸렌아디페이트, 폴리부틸렌세바케이트, 폴리부틸렌숙시네이트/아디페이트나 이들의 공중합체를 들 수 있고, 가장 바람직하게는 1,4-부탄디올, 숙신산, 아디프산을 주성분으로 하는 공중합체를 들 수 있다.

상기 소정의 지방족 폴리에스테르를 조정하는데는, 직접법, 간접법 등 공지의 방법을 채용할 수 있다. 예컨대, 직접법은 지방족 카르복실산 성분과 지방족 알코올 성분을 이들의 성분중에 함유되는, 혹은 중합중에 발생하는 수분을 제거하면서 직접 중합하여 고분자량물을 얻는 방법이다. 간접법은 올리고머 정도로 중합한 후, 상기 폴리락트산계 중합체의 경우와 마찬가지로, 소량의 사슬연장제를 사용하여 고분자량화하는 간접적인 제조방법이다.

본 발명에서 사용되는 소정의 지방족 폴리에스테르로서는 상기한 소정의 지방족 폴리에스테르(이하, 「제1 지방족 폴리에스테르」라 칭함) 이외에 상기 폴리락트산계 중합체와 제1 지방족 폴리에스테르와의 블록공중합체(그 일부 에스테르 교환생성물, 소량의 사슬연장제 잔기를 함유한 생성물도 포함)을 포함한다.

이 블록공중합체는 임의의 방법으로 조정할 수 있다. 예컨대, 폴리락트산계 중합체 또는 제1 지방족 폴리에스테르의 어느 것인가 한쪽을 별도중합체로서 준비하여두고, 이 중합체의 존재하에 다른쪽의 구성 모노머를 중합시킨다. 통상은, 미리 준비한 지방족 폴리에스테르의 존재하에서 락티드의 중합을 행함으로서, 폴리락트산과 지방족 폴리에스테르의 블록공중합체를 얻는다. 기본적으로는, 지방족 폴리에스테르를 공존시키는 점이 상위할 뿐으로, 락티드법에서 폴리락트산계 중합체를 조정하는 경우와 마찬가지로 중합을 행할 수 있다. 이때 락티드의 중합이 진행하는 동시에 폴리락트산과 지방족 폴리에스테르의 사이에서 적당한 에스테르 교환반응이 일어나고, 비교적 랜덤성이 높은 공중합체가 얻어진다. 출발물질로서, 우레탄결합을 가지는 지방족 폴리에스테르 우레탄을 사용한 경우에는, 에스테르 아미드 교환도 생성을 한다.

상기 소정의 지방족 폴리에스테르의 결정화 융해열 ΔHm은 45≤ΔHm≤55가 좋다. 결정화 융해열이 너무 낮아지면 용융수지를 거두어 냉각할 때에 캐스팅 롤에 점착한다. 지나치게 높아지면, 두께에도 따르지만, 필름이 백탁하여 투명성이 손실되어, 용도가 제한된다. 또한 본 발명에 있어서는, 결정화 융해열은 JIS-K7122에 의거하여 시차주사열량측정(DSC)에서 구하여지는 필름시험편의 열융해이다.

또, 제물성을 조정할 목적으로, 각종의 배합제, 구체적으로는 열안정제, 광안정제, 광흡수제, 활제, 가소제, 무기충전제, 착색제, 안료 등을 첨가할 수도 있다.

다음에, 상기 폴리락트산 중합체와 상기 소정의 지방족 폴리에스테르의 필름성형법에 대하여 설명한다.

상기 폴리락트산계 중합체를 주성분으로 하는 2축연신필름의 제조방법으로서는, T다이, I다이, 둥근다이 등에서 압출한 시트상 생성물 또는 원통상 생성물을 냉각 캐스트 롤이나 물, 압축공기 등에 의해 급냉하여 비결정에 가까운 상태로 고화시킨 후, 롤법, 텐터법, 튜블러법 등에 의해 2축으로 연신하는 방법을 들 수 있다.

통상 2축연신필름의 제조에 있어서는 종연신을 롤법으로, 횡연신을 텐터법으로 행하는 축차 2축연신법, 또 종횡 동시에 텐터로 연신하는 동시 2축연신법이 일반적이다.

연신조건으로서는, 종방향으로 1.5 내지 6배, 횡방향으로 1.5 내지 6배의 범위에서 적절히 선택된다. 특히 필름의 강도 게다가 두께정밀도의 점에서 종횡 각각 2배 이상인 것이 바람직하고, 더욱이, 종횡의 연신배율을 곱한 면적연신배율로 6.5배 이상 되도록 하는 것이 바람직하다.

또 축차 2축연신법에 있어서는 종연신온도가 70 내지 90℃ 또한 횡연신온도가 70 내지 80℃의 범위내에 있는 것이 바람직하고, 동시 2축연신법에서는 축차 2축연신법에 포괄되는 의미에서 연신온도를 70 내지 80℃의 범위로 연신하는 것이 바람직하다.

상기 연신배율 및 연신온도의 범위에 없는 경우에는 얻어진 필름의 두께정밀도는 현저하게 저하한 것이 되기 쉽고, 특히 연신후 열처리되는 필름에 있어서는 이 경향이 현저하다.

또, 상기 소정의 지방족 폴리에스테르를 주성분으로 하는 생분해성 필름은 그 원료조성물을 그대로 마우스링으로부터 압출하여 직접 필름을 제작하는 방법이 일반적이다. 소량의 배합제를 혼합시키는 경우에는, 일단 동방향 2축압출기와 같은 혼련장치로 혼합하여, 스트랜드상으로 압출한 후, 컷트하여 펠릿상으로 하여 이것을 건조후 그대로 또는 배합제 무첨가의 펠릿과 혼합함으로서 엷게 하여 압출기에 투입하고 필름으로 하는 방법도 있다. 어느 것도, 분해에 의한 분자량의 저하를 고려하지 않으면 안되나, 균일하게 혼합시키는 데에는 후자를 선택하는 쪽이 좋다.

상기의 폴리락트산계 중합체를 주성분으로 하는 2축연신필름, 및 상기 소정의 지방족 폴리에스테르를 주성분으로 하는 필름에 사용되는 원료의 각 조성물은, 충분하게 건조하여, 수분을 제거한 후 압출기로 용융한다. 또 용융압출 온도는 각 원료조성물의 융점등을 고려하여 적절히 선택한다. 실제로는 100 내지 250℃의 온도범위가 통상 선택된다.

상기의 폴리락트산계 중합체를 주성분으로 하는 2축연신필름 및 상기 소정의 지방족 폴리에스테르를 주성분으로 하는 필름은 어느 것이나 연질염화비닐이나 폴리올레핀류에 대신하는 용도로 사용하는 목적, 예컨대 백(pouch), 종이 적층, 스트레치 필름 등에 사용할 수 있다는 관점에서 광선투과율이 85% 이상인 것이 바람직하다. 특히 바람직하게는 90% 이상, 더욱 바람직하게는 95% 이상이다.

상기의 폴리락트산계 중합체를 주성분으로 하는 2축연신필름과, 상기 소정의 지방족 폴리에스테르를 주성분으로 하는 필름을 적층하는 방법으로서는, 점착제에 의해서 라미네이트하는 방법, 적온에 있는 2개의 필름을 열판이나 롤로 열압착하는 방법, 감아낸 한쪽의 필름에 다른쪽의 필름을 구성하는 재료를 밀어내어 코팅하는 방법 등을 들 수 있다.

얻어진 적층체는 투명성을 가지며, 자연환경중에서 분해성을 가진다.

얻어진 적층체는 상기의 폴리락트산계 중합체를 주성분으로 하는 2축연신필름을 외층으로 하고, 상기 소정의 지방족 폴리에스테르를 주성분으로 하는 필름을 내층으로 하도록, 그 필름 단부를 히트시일함으로서, 생분해성 백을 제작한다. 상기

소정의 지방족 폴리에스테르를 주성분으로 하는 필름을 내층으로 함으로써, 히트시일은 이 소정의 지방족 폴리에스테르를 주성분으로 하는 필름끼리의 히트시일이 된다. 이 때문에 저온에서의 히트시일이 가능하게 된다. 구체적으로는, 100 내지 150℃에서 히트시일이 가능하게 된다. 또 히트시일을 하여도 이 부분에서 물결모양의 주름이 생기지 않게 된다.

또 백의 마우스 부분에 반복 개봉이 가능한 지퍼를 마련하면, 백내의 물건을 몇번이라도 출납을 할 수 있으므로, 편리함이 좋다. 이러한 지퍼는 백의 내층에 설치하는 것이 좋다. 지퍼를 내층에 마련하는 방법으로서는 내층필름상에 지퍼의 凹상 부분과 凸상 부분을 압출하여 용융접착하는 방법, 지퍼를 내층필름에 히트시일하는 방법, 접착제를 사용하는 방법 등을 들 수 있다.

본 발명에 있어서 지퍼로서는, 생분해성의 수지라면 특별히 한정되지 않으나, 상기 폴리락트산계 중합체, 상기 소정의 지방족 폴리에스테르, 또는 그들의 혼합물을 주성분으로 하는 것이 바람직하다. 내층을 구성할 주성분이 되는 지방족 폴리에스테르와 지퍼를 구성할 주성분이 되는 소정의 지방족 폴리에스테르가 동종류라면 히트시일하여 접착하는 것이 보다 용이하게 된다. 이 때문에 특히 바람직하게는 상기 소정의 지방족 폴리에스테르를 주성분으로 하는 것이다.

상기 생분해성 백은 의료용, 문구용, 낚시 도구용품 등의 백으로서 사용할 수 있다.

실시예

이하에 실시예를 표시하나, 이것에 의해 본 발명은 아무런 제한을 받지 않는다.

또한 실시예중에 표시하는 측정, 평가는 다음에 표시한 바와 같은 조건에서 행하였다.

(1) 결정화 융해열량(ΔHm)

파킨 엘머제 DSC-7을 사용하여 JIS-K7122에 준하여, 융해열을 측정하였다. 즉, 필름으로부터 시험편 10mg을, 표준상태로 상태조절을 행한 후, 질소가스유량 25ml/분, 가열온도 10℃/분에서 200℃까지 승온하는 사이에 그려지는 DSC 곡선으로 부터, 흡열피크면적을 판독하여 ΔHm(J/g)로 하였다.

(2) 제조중에서의 점착성 평가

40mmΦ의 단축압출기를 사용하여 압출기에 소정의 용융수지 및 첨가제를 배합한 조성물을 투입하고, 립폭 300mm의 T다이로부터 용융압출하여 두께 20 내지 50㎛ 두께의 필름을 온도 25℃로 설정한 물순환식 내부냉각한 금속제 롤(캐스팅롤)에 접촉시켜서 인취(take-off)하여 제조하였다. 그때의 필름의 첩부상태를 관찰하여, 필름이 캐스팅롤에 점착경향에 있는 것을 ×, 문제가 없는 것을 ○으로 표기하였다.

제조조건은 용융점도 등을 고려하면서 적절히 조정하였으나 대략 이하와 같은 조건이다.

·압출설정온도: 140 내지 200℃

·압출량: 10 kg/h

·인취속도: 1 내지 2 m/min

(3) 투명성

JIS K7105에 의거, 광선투과율에 대하여 측정하고, 85% 이상의 광선투과율을 나타내는 것에는 ○, 85%를 넘지 않는 것에 대하여는 ×로 표기하였다. 85% 이상의 광선투과율을 나타내는 것에는 투과성에 우수하다는 것을 나타낸다.

(4) 히트시일 백의 제조와 마무리

먼저, 필름(본 실시예에서는 적층필름)을 사용하여 도 1에 표시한 백을 제작하였다. 우선 필름(본 실시예에서는 적층필름)을 폭 150mm, 길이 128mm로 잘라내어, 이것을 히트시일제 재료가 되는 지방족 폴리에스테르 면끼리 접촉하도록 중첩하였다. 이 맞춤면의 내측에 凹凸을 조합한 지방족 폴리에스테르로 이루어진 지퍼(1)을 넣었다. 이 지퍼(1)의 위치는 백의 개봉구(2)가 되는 끝에서 22mm 내측으로 넣었다. 이 중첩한 필름을 3 방향을 밀봉하여 밀봉부(3)를 형성하였다. 한편 지퍼

(1)을 마련한 끝, 즉 개봉구(2)가 되는 끝은 열린 그대로 지퍼(1)에 의해 자유롭게 개폐되도록 하였다. 밀봉부(3)의 밀봉조건은 가열바의 폭은 5mm, 압력 1.5kgf/cm^{2}이다. 100 내지 150℃ 사이에서 적절히 설정한 가열바로 대략 3초간 꽉 누른 후, 방냉하였다. 얻어진 백을 관찰하고, 히트시일 부분이 열에 의하여 수축기미로, 전체로 백의 평탄성이 결여되고, 마무리가 나쁜 것을 ×, 수축이 억제되어 마무리가 좋은 것을 ○으로 평가하였다.

또 얻어진 백의 밀봉부분이 충분하게 융착하기 시작하는 온도를 기록하여 비교하였다. 특히 고온일수록 실제의 히트시일형 백 제조기에 있어서는 냉각시간을 길게 필요로 하고, 단위시간에서의 생산량을 저하시키는 것이 된다.

(실시예 1)

·지방족 폴리에스테르 필름의 제작

지방족 폴리에스테르인 폴리부틸렌 숙시네이트/아디페이트(상품명: 피오노레 #3003, 쇼오와고분시(주)제) 및 폴리부틸렌 숙시네이트(상품명: 피오노레 #1001, 쇼오와고분시(주)제)를 중량비로 80:20의 비율로 혼합한 후, 충분히 건조하여 40mmΦ의 단축압출기로 용융시켜, 립의 폭 500mm인 T다이로 압출하여, 온수순환기로 온도 30℃로 설정한 캐스팅 롤에 접촉시켜서 급냉하여 감아서 꺼내고, 두께 30㎛의 필름을 제작하였다.

필름은 폭 360mm로 베고, 연속적으로 감아서 꺼냈다. 이 필름단체에서의 ΔHm, 점착성, 투명성을 상기의 방법으로 측정하였다. 그 평가를 표 1에 나타낸다.

·폴리락트산 2축연신필름의 제조법

중량평균분자량 20만의 폴리락트산(Cargill-Dow Polymers LLC제, 상품명: EcoPLA4040D(로트 No. MJ0328P 103))과 평균입경 약 2.5㎛의 후지시리시아가가꾸(주)제 입상2산화규소(실리카)(상품명: 사이리시아 430), 1중량부를 각각 건조하여 충분히 수분을 제거한 후, Φ40mm 동방향 2축압출기에 투입하고, 약 200℃로 설정하여 용융혼합하고, 스트랜드로 하여 압출하고, 냉각하면서 펠릿상으로 절단하였다. 이 펠릿을 마스터배치로 하고, 재차 건조하고 같이 건조한 상기 폴리락트산에 10% 혼합하여 Φ40mm 동방향 2축압출기에 투입하여 설정온도 210℃에서 시트상으로 압출하고, 회전하는 냉각드럼으로 급냉고화시켜, 실질적으로 비정질의 시트를 얻었다. 얻어진 시트로 온수순환식 롤과 접촉시키면서 적외선 히터로 병용하여 가열하고, 원주속도차 롤 사이에서 종방향으로 77℃에서 3.0배, 이어서 종연신시트를 클립으로 꽉쥐면서 텐터로 인도하고, 필름흐름의 수직방향으로 75℃에서 3.0배로 연신한 후, 135℃에서 약 15초간 가열처리하여, 25㎛ 두께의 필름을 제작하였다. 필름은 폭 340mm로 베어 연속적으로 감아서 꺼냈다 .

·적층

얻어진 양 필름의 편면에 50w/m^2/min의 강도로 코로나처리를 하여, 표면의 젖음 장력을 향상시켰다. 또한 코로나처리의 강도가 높을수록 젖음 장력을 향상시킬 수가 있으나, 지나치게 높으면 처리중에 필름의 표면이 용융하는 등의 문제가 생겨서 외관이 손상된다. 50W/m^2/min의 처리강도는 필름의 외관이 손상되지 않는 범위에서 가장 효과있는 것이다. 참고로 폴리올레핀계 필름의 처리강도는 일반적으로는 20 내지 40W/m^2/min이며, 높아도 500w/m^2/min이다.

양 필름은 드라이미네이터로 접착제를 사용하여 적층하였다. 즉 외층이 되는 폴리락트산계 연신필름을 감아내고, 코로나처리면과 접착제를 코팅 롤로 도포하고, 이어서 60℃로 설정한 건조로에서 접착제의 용제성분을 증산시켰다. 이 필름을 감아낸 지방족 폴리에스테르 필름의 코로너 처리면을 맞추어 60℃로 설정한 가열롤에 의하여 압착하여 감아내었다. 감아낸 적층필름은 40℃에서 2일간 에이징을 행하여, 접착제의 경화를 촉진시켰다. 접착제는 지방족 폴리에스테르계 드라이 라미네이트용 접착제 다켈락 A-315/다케네이트 A-50(비율 15/1)(다케다야쿠힌고교(주)제)를 사용하였다.

얻어진 적층체의 히트시일성은 상기의 방법으로 평가하였다. 그 결과를 표 1에 나타낸다.

(실시예 2)

지방족 폴리에스테르인 폴리부틸렌숙시네이트/아디페이트(상품명: 비오놀레 #3003, 쇼오와고분시(주)제) 및 폴리부틸렌 숙시네이트(상품명: 비오놀레 #1001, 쇼오와고분시(주)제)를 중량비로 80:20이 되도록 혼합하고, 더욱이 첨가제(안티블록킹 제)로서 에틸렌 비스스테아르산 아미드(상품명; 가오왁스 EB-FF 가오가부시키가이샤제)를 0.02 중량부 배합하였

다. 이것을 25mmΦ의 동방향 2축압출기에 투입하고 190℃에서 용융혼합시켜, 수욕으로 스트랜드상으로 압출하고 대단히 잘게 절단하여 펠릿상으로 하였다. 이 펠릿의 수분을 제거하도록 제습건조기로 충분하게 건조시켰다. 이어서 이 펠릿을 40mmΦ의 단축압출기로 용융시켜 립의 폭 500mm인 T다이로부터 압출하고 온수순환기로 온도 30℃로 설정된 캐스팅 롤에 접촉시켜서 급냉하고 감아내어, 두께 30㎛의 필름을 제작하였다.

이하 실시예 1과 마찬가지로 하여 필름, 백을 얻었다. 그 결과를 표 1에 나타낸다.

(실시예 3, 비교예 1 내지 5)

표 1에 기재된 지방족 폴리에스테르 및 첨가제를 사용한 이외는 실시예 1과 마찬가지로 하여 필름, 백을 얻었다. 단 비교예 5에 있어서는, 인플레이션 성형의 필름을 얻었다. 그 결과를 표 1에 나타낸다.

또한 비오놀레 #1001 및 비오놀레 #1030은 어느 것도 쇼오와고분시(주)제)의 상품명이다.

(비교예 6)

필름으로서, 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET, 두께 17㎛) 필름에 저밀도 폴리에틸렌(LDPE, 두께 30㎛)를 실시예 1과 마찬가지의 방법으로 적층하였다. 이어서 인플레이션 성형의 필름을 얻었다. 그 결과를 표 1에 나타낸다.

[표 1]

			실시예			비교예					
			1	2	3	1	2	3	4	5	6
폴리락트산계 중합체 2축연신필름의 두께 (㎛)			25	25	25	25	25	25	25	25	
지방족폴리에스테르필름	(지방족 폴리에스테르부)	비오놀레 #3003	80	80	40	100	100	20		40	
		비오놀레 #3003							60		
		비오놀레 #1001	20	20	60			80		60	
		비오놀레 #1030							40		
	첨가제 (부)			0.02			0.02				
	두께 (㎛)		30	30	30	30	30	30	30	30	
PET 필름 (㎛)											17
LDPE 필름 (㎛)											30
필름 제조법	캐스트성형		○	○	○	○	○	○	○		
	인플레이션성형									○	○
평가	ΔHm (J/g)		46	47	53	43	44	56	61	57	−
	점착성		○	○	○	×	×	○	○	○	−
	투명성		○	○	○	○	○	×	×	×	○
	히트시일성		○	○	○	×	×	○	○	○	○
종합평가			○	○	○	×	×	×	×	×	※1

※1 : 비분해성이였다.

산업상 이용 가능성

본 발명에 의하면 저온에서 히트시일할 수가 있으며, 히트시일의 효율을 올릴 수 있다.

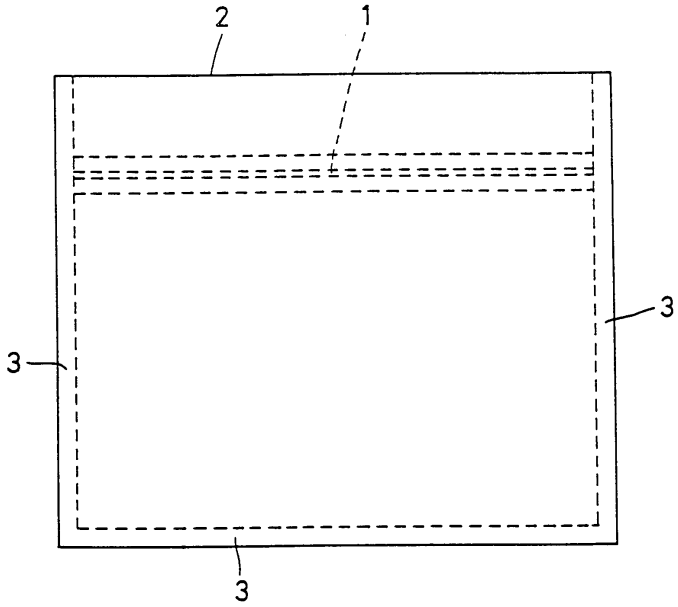
또 히트시일을 하여도 물결모양의 주름이 생기지 않으므로 얻어지는 생분해성 백은 외관이 좋아진다.

더욱이 얻어지는 생분해성 백은, 투명성을 가지며, 자연환경중에서 분해성을 가진다.

또 다시 본 발명에 관한 생분해성 백은 내층이 소정의 지방족 폴리에스테르를 주성분으로 하는 필름으로 함으로써, 이 소정의 지방족 폴리에스테르 필름을 융착시켜서 밀봉하는 공정에 있어서, 융착온도가 외층의 폴리락트산계 중합체의 융점보다 상당히 낮아진다. 이 때문에 상기 밀봉공정에 있어서, 외층의 폴리락트산계 중합체를 주성분으로 하는 2축연신필름의 용융은 생기지 않으며, 얻어지는 생분해성 백의 융착부에 물결모양의 주름이 발생하지 않는다.

도면의 간단한 설명

도 1은 실시예 및 비교예에서 제조된 백을 도시한 정면도이다.

도면

도면1