



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년06월22일

(11) 등록번호 10-1750120

(24) 등록일자 2017년06월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08L 67/04 (2006.01) B29C 47/00 (2006.01)

B29C 47/88 (2006.01) B29C 55/00 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01) D07B 1/02 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2011-7017267

(22) 출원일자(국제) 2009년12월23일

심사청구일자 2014년12월23일

(85) 번역문제출일자 2011년07월22일

(65) 공개번호 10-2011-0114602

(43) 공개일자 2011년10월19일

(86) 국제출원번호 PCT/NL2009/050802

(87) 국제공개번호 WO 2010/074576

국제공개일자 2010년07월01일

(30) 우선권주장

08172939.4 2008년12월24일

유럽특허청(EPO)(EP)

(56) 선행기술조사문헌

US6713175 B1\*

(뒷면에 계속)

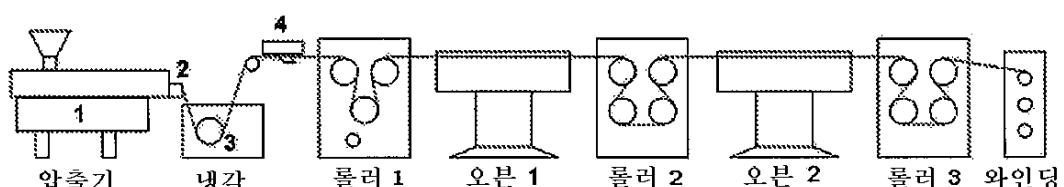
전체 청구항 수 : 총 20 항

심사관 : 김경민

(54) 발명의 명칭 폴리락트산 생성물 및 이의 용도

**(57) 요 약**

본 발명은 폴리락트산 (PLA)을 포함하는 물질에 관한 것이다. 본 발명에 따르면, PLA 물질은 적어도 종 방향으로 1:4 이상의 총 신장비로 신장된다. 이러한 물질은 우수한 생분해가능성을 가지고, 원예업에서, 특히 식물 또는 이의 일부를 뮤는 데에 사용되는 것으로 밝혀졌다.

**대 표 도 - 도1**

(56) 선행기술조사문현

JP2002155440 A\*

KR1020050012798 A

JP10060733 A

US06713175 B1\*

\*는 심사관에 의하여 인용된 문현

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

PLA을 포함하고, 적어도 종 방향으로 1:4 이상의 총 신장비(stretch ratio)로 당겨지고(drawn), 종 방향 (X)으로 1:4 이상의 총 신장비로, 그리고 상기 종 방향에 대한 횡 방향 (Y)으로 1:1.5의 최대 총 신장비로 당겨지며, 최소 2축 신장 종횡비 (X/Y)가 2.7이고, 생성물의 95 중량% 초과가 PLA이며, 상기 신장에 의해 PLA 물질의 화이트닝이 관찰되는 것인, 스트링-유사 생성물.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 최소 2축 신장 종횡비 (X/Y)가 4인 생성물.

#### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 생성물의 97 중량% 초과가 PLA인 생성물.

#### 청구항 4

제1항에 있어서, 인장 강도가 150 MPa 이상이고, 파괴 연신율이 7-25%이며, E-모듈러스 (표준 시험 EN 10002에 의해 측정됨)가 3 GPa 이상인 생성물.

#### 청구항 5

제3항에 있어서, 상기 PLA의 Tg가 60°C 이상인 생성물.

#### 청구항 6

제3항에 있어서, 상기 PLA의 Tm이 160°C 미만인 생성물.

#### 청구항 7

제1항, 제2항 및 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 길이의 적어도 일부 또는 둘레의 적어도 일부 또는 둘 다가 피브릴화된 생성물.

#### 청구항 8

제1항, 제2항 및 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 종 방향 X에서의 1:4 이상의 총 신장비가 하나 초과의 신장 단계에 의해 수득되고, 여기서 제1 신장 단계에서 종 방향으로의 당김비(draw ratio)가 1:4 미만이고, 제2 또는 그 이상의 신장 단계는 종 방향으로의 1:4 초과의 총 당김비로 실시하여 수득되는 생성물.

#### 청구항 9

제1항, 제2항 및 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 종 방향 X로의 총 신장비가 1:5 내지 1:8인 생성물.

#### 청구항 10

- 95 중량% 초과가 PLA인, PLA 물질을 압출기에 공급하는 단계;
- 상기 압출된 PLA 물질을 15-45°C의 온도로 냉각시키는 단계;
- 상기 물질을 제1 롤러에 공급하고, 이어서 75-95°C의 온도로 가열되는 제1 오븐에 공급하고, 이어서 제2 롤러로 공급하며, 여기서 제2 롤러의 롤러 속도가 상기 제1 롤러의 롤러 속도보다 높은, 제1 신장 단계; 및
- 상기 물질을 제3 롤러에 공급하고, 이어서 95-120°C의 온도로 가열되는 제2 오븐에 공급하고, 이어서 제4 롤러에 공급하며, 여기서 제4 롤러의 속도가 제3 롤러의 속도보다 높은, 제2 신장 단계이며, 여기서 총 신장비는 종 방향 (X)으로 1:4 이상이고, 상기 종 방향에 대한 횡 방향 (Y)으로의 최대 총 신장비는 1:1.5이고, 최소 2축

신장 종횡비 (X/Y)는 2.7이고, 상기 신장에 의해 PLA 물질의 화이트닝이 관찰되는 것인 제2 신장 단계를 포함하는, 제1항, 제2항 및 제4항 중 어느 한 항에 따르는 생성물의 제조 방법.

#### 청구항 11

제10항에 있어서, 취입 필름 압출 단계를 포함하는 방법.

#### 청구항 12

제1항, 제2항 및 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 원예업에서 사용되는 생성물.

#### 청구항 13

제1항, 제2항 및 제4항 중 어느 한 항에 따르는 생성물을 80 중량% 이상 함유하는 로프.

#### 청구항 14

제1항에 있어서, 테이프, 필름 또는 실인 생성물.

#### 청구항 15

제1항 및 제14항에 있어서, 인장 강도가 150 MPa 이상이고, 파괴 연신율이 10-15%이며, E-모듈러스 (표준 시험 EN 10002에 의해 측정됨)가 3 GPa 이상인 생성물.

#### 청구항 16

제1항, 제2항, 제4항 및 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 종 방향 X로의 총 신장비가 1:6 내지 1:8인 생성물.

#### 청구항 17

제10항에 있어서, 상기 냉각된 물질을 2개 이상의 스트립(strip)으로 절단하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

#### 청구항 18

제10항에 있어서, 상기 압출된 PLA 물질이 30-35°C의 온도로 냉각되는 것인 방법.

#### 청구항 19

제10항에 있어서, 상기 제1 오븐에서 물질이 80-90°C의 온도로 가열되는 것인 방법.

#### 청구항 20

제10항에 있어서, 상기 제2 오븐에서 물질이 100-110°C의 제2 온도로 가열되는 것인 방법.

### 발명의 설명

#### 기술 분야

[0001]

본 발명은 폴리락트산 (PLA)을 포함하는 물질에 관한 것이다.

#### 배경 기술

[0002]

폴리락트산의 구조식은  $-[-C(CH_3)-C(O)-O-]_n-$ 이다. PLA의 주요 특성 중 하나는 생분해가능하다는 것, 즉 퇴비화되었을 때 효소 작용의 영향 하에 충분한 시간이 지나면 분해될 수 있다는 것이다. 생분해가능한 종합체의 개발은 특히 농업계, 특히 원예업계의 관심사이다. 예를 들어 식물 등을 묶는 데에 사용할 수 있는, 생분해가능한 물질로 제조된 테이프 (또는 가닥(thread), 와이어 등)에 대한 필요성을 오래전부터 느껴왔다. 현재 이러한 테이프는 폴리올레핀과 같은 분해가능하지 않은 플라스틱으로 제조되었다. 그 결과, 현재 원예 작업에서 생성되는 유기 폐기물 (예를 들어 나뭇잎, 줄기 또는 식물 전체)은 완전히 생분해가능한 비축물을 수득하기 위해 퇴비화 이전에 분해가능하지 않은 플라스틱이 제거되어야 한다. 이 제거는 보통 사람 손으로 행해지고 이에 따라 비용이 많이 들며 시간이 많이 걸린다.

- [0003] 농업에서, 특히 원예업에서 상기-나타낸 목적을 위해 사용할 수 있는 생분해가능한 테이프를 가지는 것이 바람직할 것이다. 본 발명의 목적은 상기-나타낸 목적을 위해, 특히 원예업에서 식물 또는 식물의 일부를 묶는 데에 사용하기 위한 PLA 물질을 제공하는 것이다.
- [0004] 과거에, 상기-언급한 목적을 위한 PLA 테이프를 제조하려는 시도가 있었다. 그러나, 이 시도는 적합한 특성을 가지는 생성물을 제조하지 못했다. 상기 목적에 적합한 테이프의 제조에 있어서 중요한 작업중 하나는 피브릴화 단계인 것으로 판명되었다. 이 피브릴화 단계는 테이프의 길이 방향으로 하나 이상의 작은 조각(cuts)을 적용하는 것을 포함한다. 이를 위해 전형적으로 니들 롤러 또는 핀 롤러가 사용된다. 이렇게 함으로써, 테이프는 보다 유연해지고, 이는 실제로 노트(knot)로 묶여질 수 있는 생성물을 수득하기 위해 필요하다. 선형 기술의 PLA 물질을 사용하면, 테이프가 제거 또는 분리되어 부적합한 생성물을 생성할 수 있기 때문에, 피브릴화 단계를 성공적으로 실시할 수 없다고 밝혀졌다.
- [0005] EP-A-1 514 902에는 특정 유형의 가소제를 포함하는 2축 신장된 PLA 필름이 기재되어 있다. EP-A-1 514 902의 필름은 7배 이상의 면적 확대 비율로 신장된다. 4 초과의 비율로, 특히 종 방향으로의 길이 방향 신장은 상기 문헌에서 제안되지도 개시되지도 않았다. 상기 가소제는 EP-A-1 514 902의 조성물에 첨가되어 PLA 매트릭스의 파괴 인성을 증가시켜 테이프의 분리를 감소시킨다. 그러나, 이 해결책은 물질의 탄성 계수를 낮추는 작용을 가진다. 결과적으로, EP-A-1 514 902에 기재된 물질은 일반적으로 비교적 낮은 값인 1.5 GPa 미만의 E-모듈러스를 가지는 것으로 개시되어 있다. 내부 유후체로도 공지된, 일부 가소제의 첨가는 증가된 크리프(creep) 속도를 초래하는 것으로 공지되어 있는데, 이는 문헌 [Baiardo et al. (Journal of Applied Polymer Science, 90 (2003) 1731-1738)]에 기재되어 있는 개질된 중합체의 Tg에서의 영향으로부터 쉽게 관찰가능하다. 높은 크리프 속도는 많은 상황에서, 특히 본 발명에 의해 예상되는 적용에서 허용가능하지 않다. 또한 상기 내부 유후체는 때때로 침출되거나 단지 물질의 표면으로 이동할 수 있고 플라스틱이 부서지고/지거나 로프 또는 실(yarn) 상의 미끄러운 표면으로 인해 노터빌리티(knotability)가 낮아질 수 있고/있거나 식물과 부적합성인 경우에 질병이 발생할 수 있다.
- [0006] JP-A-2004/115051에는 10-45 중량%의 PLA와 지방족-방향족 코폴리에스테르의 블렌드를 포함하는 포장 밴드가 개시되어 있다. 이 밴드의 적어도 한 면은 불규칙한 표면을 가진다. 지방족-방향족 코폴리에스테르는 PLA의 가공성을 개선하기 위해 광범위하게 사용되고 제조된 테이프 및 실에서 보다 높은 점착력을 나타낼 수 있다. 그럼에도 불구하고, 상기 공중합체는 UV 안정성이 불충분한 것으로 밝혀졌고 상기 물질이 햇빛에 노출될 수 있는 적용에서 사용하기 위해서는 UV 안정화가 필요하다. 반면, 니트(neat) 중합체로서의 PLA (즉 95 중량% 초과, 바람직하게는 97 중량% 초과, 보다 바람직하게는 99 중량% 초과의 PLA를 포함함)는 매우 양호한 UV 안정성을 제공하는 것으로 밝혀졌으나, 5 중량% 만큼 낮은 수준의, JP-A-2004/115051에 기재된 유형의 코폴리에스테르의 첨가는 이미 가속화된 분해를 초래하는데, 이는 하기 물질 비교에 1로부터 알 수 있다.
- [0007] JP-A-2003/260733에는 L-거울상이성질체가 농후한 비-라세미 락트산 기재 PLA를 포함하는 2축 신장된 필름이 개시되어 있다. 상기 2축 신장은 0.9 내지 2.0의 X/Y에서 실시되고, 여기서 X는 종 방향의 신장비(stretch ratio)이고 Y는 횡 방향의 신장비이다. 4 초과의 종 방향의 총 신장비는 상기 문헌에 개시되지도 제안되지도 않았다. 횡방향의 인열 강도는 50 mN 미만으로 매우 낮은데, 이는 명백하게는 필름 절단 특성이 중요하기 때문이다.
- ### 발명의 내용
- #### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용
- [0008] 본 발명의 PLA 생성물은 테이프, 필름 또는 실의 형태 또는 유사 형태를 가진다. 일반적으로 이는 이의 두께보다 상당히 긴 길이를 특징으로 한다. 전형적으로 상기 생성물은 그의 두께의 100배를 초과하는 길이를 가지는 스트링-형태의 물체이다. 예를 들어, 전형적인 릴(reel)은 두께가 0.1 mm 이하인 테이프 약 5000 m를 포함할 수 있다. 이 테이프는 또한 비틀릴 수 있는데, 이 경우에 전형적인 직경은 약 2.5 mm이다. 이의 단면은 임의의 형태일 수 있다. 전형적으로 이는 원형, 정사각형 또는 직사각형이다. 또한, 생성물은 여러개의 필라멘트로 구성될 수 있다.
- [0009] PLA 생성물의 기계적 특성을 개선하기 위해, 본 발명자들은 광범위한 조사를 실시하였고 특히 하나 이상의 신장(또는 당김) 단계를 적용함으로써 이들 특성의 개선 가능성에 대해 조사하였다. 이와 관련하여, 실제로 모든 중합체 물질이 "신장가능", 즉 높은 처리량, 예를 들어 킬로그램/분 (예를 들어 1 kg/분) 이상의 자동화 공정을 사용하여 공업적인 규모로 신장가능한 것은 아니라는 것에 주목하는 것이 중요하다. 많은 중합체 물질은 신장

을 실제 규모에 적용하기에 불충분한 강도를 가진다. 이는 중합체의 물리적 특성에 의해 및/또는 생성물의 불균질성에 의해 야기될 수 있다.

[0010] 지금까지 상기-언급한 유형의 PLA 생성물 (테이프, 필름, 실 등)이 공업적 규모로 신장될 수 없다고 믿어졌는데, 이는 이 생성물이 매우 쉽게 파괴되기 때문이었다. 이러한 PLA 생성물이 예를 들어 도 1에 나타낸 유형의 공업적 신장 장치에서 손상되는 경우, 상당량의 가소제의 첨가와 같은 특별 조치가 취해지지 않는다면 공업적 규모로의 작업이 불가능한 것으로 여겨지는데, 이는 이 생성물이 임의의 관련 신장이 실시되기 전에 파괴될 수 있기 때문이다.

[0011] 본 발명자들은 PLA 출발 물질을 조심스럽게 선택함으로써, 1:4 초과의 총 당김비(draw ratio)로 이 PLA를 포함하는 테이프, 필름, 실 등을 신장시킬 수 있다고 판명되었다고 밝혔다. 또한 하나의 신장 단계에서 1:4 초과의 당김비로 신장시키는 것이 항상 가능한 것은 아니고 물질의 파괴를 초래할 수 있다는 것이 밝혀졌다. 따라서, 바람직하게는 총 신장비로 신장시키는 것은 하나 초과의 신장 단계로 실시되고, 여기서 제1 신장 단계에서 당김비는 1:4 미만이고, 제2 또는 그 이상의 신장 단계는 1:4 초과, 보다 바람직하게는 1:5 초과, 보다 더 바람직하게는 1:6 초과의 총 당김비로 실시된다. 일반적으로 총 당김비를 1:11 미만, 바람직하게는 1:8 미만으로 유지하는 것이 바람직하다. 신장 단계를 실시함으로써, PLA 물질의 화이트닝(whitening)이 관찰된다. 이는 증가된 신장의 표시이다. 다단계 신장 단계로 신장을 실시함으로써 물질 특성의 우수한 조절을 얻을 수 있다.

[0012] 선행 기술, 예를 들어 JP A 2003/260733으로부터, 2축 신장은 또한 PLA 테이프의 제조에 사용되어 왔다. 그러나, 2축 신장의 공지된 사용은, 명백하게는 필름을 고속 절단 작업에 적합하게 하기 위해, 이의 인열 강도를 감소시키기 위한 것이었다. 상기 제한된 2축 신장 (2 이하의 2축 신장 종횡비)은 물질의 이미 낮은 파괴 인성에 영향을 미치지 않는다. 이는 하기 실시예 6으로부터 명백하게 알 수 있다. 신장되지 않은 PLA는 매우 낮은 파괴 연신율 및 점착력을 가지고, 이는 이러한 물질로 제조된 테이프의 불량한 에너지 흡수에 반영된다. 신장 동안, PLA는 문자의 변형-유도 정렬로 인해 유리질에서 반결정질로 전이된다. 이는 균열로 인해 테이프 또는 필름의 색이 투명에서 백색으로 변하는 것으로 반영된다. 이 작용은 온도에 따라 상이한 신장비에서 나타나는데, 신장 온도가 높을수록 보다 높은 신장비에서 이 작용이 나타난다. 테이프가 백색으로 변하기 직전에 파괴 연신율 및 에너지 흡수율이 최고값에 도달한다. 보다 높은 신장에 의해, 점착력이 계속 커지지만, 제조된 필름 또는 테이프의 파괴 인성은 다시 낮아진다. 총 신장비 (SR)가 4 미만인 1축 또는 2축 신장은 비교적 약하고 다루기 어려운 필름 및 테이프를 형성할 것이다.

[0013] 따라서, 한 관점에서 본 발명은 PLA를 포함하고, 1:4 이상의 총 신장비로 당겨진(drawn), 테이프, 필름 또는 실 등에 관한 것이다. 본 발명자들의 지식에 따르면, 니트 PLA 테이프가 상기 높은 신장비로 미리 당겨지지 않는다는 것이 주목된다. 당업자가 잘 알고 있는 바와 같이, 생성물을 신장시킴으로써, 이는 구조적으로 변화되고, 특히 문자 (중합체 사슬)가 재배열된다. 이 변화된 구조는 증가된 인장 강도 및 증가된 탄성 계수(E-모듈러스)에 의해 반영된다. 따라서 상기 인장 강도 및/또는 E-모듈러스는 사실상 생성물 특징이 되고 생성물을 특징화하는 데에 사용될 수 있다. 본 발명에 따르면, 인장 강도가 150 MPa 이상이고, 파괴 연신율이 전형적으로 7-25%이며 E-모듈러스가 4.5 GPa 이상인 생성물이 제공될 수 있다. 비교예로서, 신장되지 않은 PLA는 전형적으로 인장 강도가 약 60 MPa이고, 파괴 연신율이 1%이며 E-모듈러스가 약 3 GPa이다.

[0014] 본원에서 사용되는 E-모듈러스는 당업계에 공지된 방법을 사용하여 측정될 수 있다. 달리 언급하지 않는 경우, 본원에 사용된 모든 값은 표준 시험 EN 10002의 방법을 사용하여 수득된다.

[0015] 본 발명의 생성물은 바람직하게는 캐스트 필름 압출에 의해 또는 취입 필름 압출에 의해 제조된다. 본원에서 사용된 총 신장비는 주로 1방향 신장, 특히 종 (길이) 방향으로의 신장을 지칭한다. 그러나, 특히 취입-필름 압출이 실시되는 경우, 일반적으로 일부의 횡 방향 신장을 막을 수 없다. 본 발명에 따르면, 종 방향 (X)의 총 신장비는 4 초과이지만, 필름에 대한 횡 방향 (Y)의 총 신장비는 바람직하게는 1.5 미만이므로, 이들 신장비의 비 (X/Y, 2축 신장 종횡비)는 2.7 이상, 바람직하게는 4 이상이다.

[0016] 신장가능성(stretchability)에 영향을 미치는 것으로 밝혀진 파라미터 중 하나는 PLA의 유리 전이 온도 Tg이다. 본 발명에 따르면, 물질이 단일 신장 단계로 신장되어야 하는 경우, PLA의 Tg는 바람직하게는 60°C 이상, 보다 바람직하게는 60-75°C이어야 한다. 이는 Tg가 전형적으로 약 50°C인 대부분의 시판 PLA의 Tg보다 높다. Tg가 60°C보다 낮은, 예를 들어 58°C인 PLA 생성물은 단일 신장 단계를 적용하는 공정에 덜 적합한 것으로 밝혀졌다. 그러나, 하나 초과의 신장 단계가 적용되는 경우, 이 물질이 사용될 수도 있다.

[0017] 바람직하게는 거울상이성질체가 농후한 PLA가 사용되고, 바람직하게는 L-거울상이성질체가 주요 거울상이성질체

이고, 보다 바람직하게는 PLA를 구성하는 단량체 단위의 85 중량% 초과, 보다 더 바람직하게는 90 중량% 초과, 가장 바람직하게는 96-98 중량%가 L-락트산이다. 이는 원예업에서의 적용에 필요한 가공성 및 기계적 특성을 개선하는 것으로 밝혀졌다.

[0018] 신장가능성에 크게 영향을 미치는 것으로 밝혀진 다른 파라미터는 PLA의 융점  $T_m$ 이다. 본 발명에 따르면, 물질이 단일 신장 단계로 신장되어야 하는 경우, PLA의  $T_m$ 은 바람직하게는 160°C 이하, 바람직하게는 130-160°C, 보다 바람직하게는 약 150°C이어야 한다. 이는  $T_m$ 이 전형적으로 약 170-185°C인 대부분의 시판 PLA의  $T_m$ 보다 낮다. 그러나, 하나 초과의 신장 단계가 적용되는 경우,  $T_m$ 이 160°C보다 높은 PLA 생성물이 사용될 수도 있다.

[0019] 본 발명의 PLA 생성물은 가공성을 개선하거나 광학적 특성을 변화시키기 위해 첨가제를 더 포함할 수 있다. 바람직하게는 이 생성물은 가소제를 함유하지 않거나 본질적으로 함유하지 않는다 (즉 전형적으로 0.5 중량% 미만을 함유함).

[0020] 원예업에서 PLA의 사용의 중요한 이점은 UV 복사의 영향하에서 분해되지 않거나 거의 분해되지 않는다는 것인데, 이는 보통 UV 복사의 영향하에서 분해되기 때문에 UV 안정화제의 첨가를 필요로 하는 폴리프로필렌과 같은, 상기 목적을 위해 사용되는 다른 물질과 대조적이다. 본 발명의 생성물에는 UV 안정화제가 첨가될 필요가 없다. 본 발명의 한 실시양태에서, 첨가제가 존재하지 않고 생성물은 본질적으로 PLA로 이루어지며, 즉 생성물의 95 중량% 초과가 PLA이다. 생성물의 바람직하게는 97 중량% 초과, 보다 바람직하게는 99 중량% 초과가 PLA이다.

[0021] 본 발명의 생성물은 우수한 퇴비화를 나타내고, 이는 피브릴화에 의해 야기되는 높은 비표면적을 제공함으로써 더 강화될 수 있다. 따라서 본 발명의 물질은 퇴비화되는 경우 전형적으로 식물 물질과 동일하거나 비슷한 속도로 또는 심지어 보다 빠르게 분해된다.

[0022] 바람직한 실시양태에서, 테이프는 도 1에 도식적으로 묘사한 기구를 사용하여 제조된다.

[0023] 도 1을 참고하면, 본 발명의 방법의 한 실시양태에서 보통 펠렛 형태의 PLA 원료를 다이 2를 통해 압출기에 공급한다. 후속적으로 이 물질을 온도가 전형적으로 15-45°C인 수조에 위치한 롤러 3 위에 공급함으로써 이를 냉각시킨다. 이어서 이 물질을 테이프가 2개 이상의 스트립으로 절단되는 슬리터(slitter) 4에 공급한다. 제1 신장 단계는 먼저 이 물질을 롤러 1에 공급하고, 이어서 전형적으로 75-95°C, 바람직하게는 80-90°C의 온도로 가열된 제1 오븐에 공급하고, 이어서 롤러 2에 공급함으로써 실시한다. 롤러 2의 롤러 속도를 롤러 1의 롤러 속도보다 높게 선택함으로써, PLA 물질이 신장된다. 후속적으로, 제2 신장 단계는 먼저 이 물질을 전형적으로 95-120°C, 바람직하게는 100-110°C의 온도로 가열된 제2 오븐에 공급하고, 이어서 롤러 3에 공급함으로써 실시하는데, 여기서 롤러 3의 롤러 속도가 롤러 2의 롤러 속도보다 높게 선택된다. 마지막으로 생성물은 릴 상에서 와인딩된다 (winded).

[0024] 바람직하게는, 고데(godet) 롤러가 롤러 1-3으로 사용된다. 바람직하게는, 필름이 압출기 다이로부터 형성된 후에, 이는 전형적으로 15-45°C, 바람직하게는 약 30-35°C의 비교적 낮은 온도에서 물이 채워진 조인 냉각조에 공급된다. 이는 필름을 "동결"시키고 소위 필름의 넥-인(neck-in) 현상을 막는다.

[0025] 바람직하게는, 압출기는 신장 이전에 2 이상, 바람직하게는 5 이상, 예를 들어 약 8의 용융 흐름 지수를 가지는 폴리에틸렌 (PE)으로 퍼징된다.

[0026] 본 발명의 물질은 또한 취입 필름 압출 (또한 관형 필름 압출로도 지칭됨)에 의해 제조될 수 있다. 취입 필름 압출은 그 자체로 공지된 공정이다. 이 공정은 원형 다이를 통한 플라스틱의 압출, 그 후 "거품-유사" 팽창을 포함한다. 이 방식에서, 배관(tubing) (평평하고 거센처리됨(gusseted))이 단일 작업으로 제조될 수 있다. 필름 폭 및 두께는 거품 내 공기의 부피 (공기 흐름 속도), 압출기의 생산량 및 홀-오프(haul-off)의 속도와 같은 인자에 의해 조절될 수 있다. 필름의 2축 배향은 이동 속도 및 공기 흐름 속도에 의해 조절될 수 있다.

[0027] 본 발명의 생성물은 전형적으로 7-20%, 바람직하게는 약 10%의 우수한 과괴 연신율을 가진다. 이는 다루기 쉽고 둑기 쉽게하기 때문에 상기-나타낸 원예업에서의 사용에 있어서 매우 중요하다.

[0028] 또한, 본 발명의 생성물은 승온에서의 우수한 수축률을 특징으로 한다. 약 60°C 이하의 온도의 경우, 수축률은 0%로 낮을 수 있거나 실시예 8의 데이터로부터 관찰될 수 있는 것에 매우 근접할 수 있다.

[0029] 본 발명의 생성물은 또한 예를 들어 폴리프로필렌 (PP)으로 제조된 스트링-유사 생성물과 비교하여 비교적 낮은 크리프를 가지는 것을 특징으로 한다. 본원에 사용된 크리프는 스트레스의 수준에의 장기간 노출하에 서서히 이동하거나 변형하려는 경향으로 정의된다. 낮은 크리프를 가지는 스트링-유사 생성물은 예를 들어 식물 또는

그의 일부를 묶기 위해 원예업에서 사용하는 것이 바람직하다. 스트링-유사 생성물에 의해 묶인 식물은 성장시 스트링-유사 생성물에 대한 스트레스를 받을 것이다. 이러한 스트레스로 스트링-유사 생성물이 변형될 수 있고, 이는 식물이 늘어지게 하여 결과적으로 이 식물을 다시 묶어야 하게 할 수 있다. 현재, 원예업에서 사용되는 스트링-유사 생성물은 주로 PP로 제조되는데, 이 생성물은 높은 크리프를 가지므로 상기 단점을 가진다. PP의 크리프와 본 발명 생성물의 크리프의 비교를 하기 실시에 7에 나타내었다. 이 크리프 시험은 20%의 파괴 하중 및 40%의 파괴 하중의 하중으로 실시한다. 본 발명은 PP와 비교하여 크리프에 있어서 보다 양호한 성능을 제공한다. 본 발명의 생성물은, 식물 또는 그의 일부를 묶기 위해 원예업에서 사용하는 경우, 식물의 성장시 식물을 다시 묶는 것이 필요하지 않을 만큼 충분히 낮은 크리프를 가진다. 따라서 식물 성장으로 인한 노끈의 증가된 변형이 방지될 수 있다.

[0030] 선행 기술 (EP-A-1 514 902)에 기재된 가소제의 사용은 본 발명에서 강하게 지양되는데, 이는 이러한 첨가제가 PLA 물질의 크리프 거동에 부정적으로 영향을 미칠 수 있기 때문이다.

[0031] 선행 기술, 특히 JP-A-2004/115051로부터, 물질의 거칠기를 증가시키기 위해 필름 또는 테이프의 한 표면 또는 표면 둘 다에 엠보싱을 가지는 물질이 공지되어 있다. 그러나 이 생성물의 엠보싱은 표면 상에 리플(ripple)을 형성함으로써 보다 견고한 필름을 형성하는데, 이는 필름에 접촉하기 어렵게 하고 원예업 적용에서 긁힘(abrasion)에 의해 식물에 해를 끼칠 수 있다. 엠보싱된 필름 및 테이프는 또한 사람 손 및 기계-도움을 받는, 높은 속도의 작업에서 이러한 테이프의 자유-흐름, 비틀림 및 노팅(knotting)을 방해하는 영역의 보다 높은 제2 모멘트를 가진다. 본 발명의 물질은 바람직하게는 매끄럽다. 본 발명의 생성물은 피브릴화 롤러 (예를 들어 니들 롤러 또는 핀 롤러)를 사용하여 매우 양호하게 피브릴화될 수 있다. 피브릴화되지 않은 생성물은 거칠고 다루기 어렵다. 피브릴화되지 않은 생성물은 구부리져야 하고 임의로 균열이 생길 수 있다. 이 균열은 생성물의 강도를 감소시킬 수 있고 심지어 생성물의 파괴를 초래할 수 있다. 피브릴화된 생성물은 보다 더 매끄럽고 조각으로 접힐 것이다. 이로써 바람직한 가요성을 가지는 생성물이 형성되어, 테이프가 쉽게 비틀어져서 둥근 실이 형성될 수 있다. 상기 가요성은 원예업에서 예를 들어 식물 또는 그의 일부를 묶는 데에 사용하는 생성물에 필요하다. 피브릴화 단계의 추가 이점은 표면 거칠기가 증가되고, 이는 노팅 특성을 개선시킨다는 것이다.

[0032] 피브릴화 롤러는 전형적으로, 도 2에 도식적으로 묘사한 바와 같이, 본 발명의 생성물이 공급되는 2개의 롤러 사이에 배치된다. 바람직한 가요성을 수득하기 위해, 피브릴화 롤러 (F)의 속도는 바람직하게는 제1 롤러 (R1)의 속도보다 높다. 제2 롤러 (R2)의 속도는 전형적으로 제1 롤러 (R1)의 속도보다 약간 높다 (예를 들어 2 m/분 높음). 이는 롤러 위를 지나갈 때 생성물을 팽팽하게 유지시키고 생성물이 니들에서 막히지 않게 하기 위해 필요하다.

[0033] 피브릴화기(fibrillator) 롤러의 속도는 보통 피브릴화율 (FR)로 표현되고, 이는 제1 롤러 속도에 대한 피브릴화 롤러 속도의 비이다. FR은 바람직하게는 1.2 내지 1.7, 보다 바람직하게는 1.25 내지 1.35이다. 1.2 보다 낮은 FR은 매우 짧은 스트립(strip)을 생성할 것이다. 1.6보다 높은 FR은 털 모양의(hairy) 생성물을 생성할 것이다. 피브릴화 롤러 상의 니들의 배열은 본 발명의 생성물에 유의한 영향을 미치지 않는 것으로 밝혀졌다. 예를 들어, 1 cm 당 약 10 니들의 배열이 사용될 것이다.

[0034] 바람직한 실시양태에서, 피브릴화 롤러는 도 1에 도식적으로 묘사한 공정에서 와인딩 단계 이전에 롤러 3과 마지막 롤러 사이에 배치된다.

[0035] 많은 경우에, 생성물의 피브릴화가 필요하지 않다. 이의 예로는: 접기, 구부리기 또는 비틀기가 필요 없는 소형 테이프; 본질적으로 후막 테이프보다 매끄러운 박막 테이프; 및 테이프가 프로파일을 사용하여 균열을 형성하고 이에 따라 균열이 조절되는, 프로파일을 가지는 테이프가 있다.

[0036] 본 발명의 생성물은 필름, 테이프, 실, 다섬유 (필라멘트의 번들을 포함함) 등과 같은 임의의 스트링 성형 형태를 가질 수 있다. 원예업의 경우, 실이 바람직한데, 이는 이의 두께로 인해 이러한 생성물이 식물 물질의 절단 위험을 최소화하기 때문이다. 실은 하나 이상의 테이프가 서로 엮이거나 비틀려서 제조된다. 이러한 실의 단면은 둥글고 두께는 약 2-3 mm이다. 실에 사용된 테이프의 두께는 전형적으로 0.1 mm 미만, 바람직하게는 0.03-0.09 mm, 보다 바람직하게는 약 0.07 mm이다. 이러한 테이프, 즉 이러한 얇은 두께를 가지는 테이프가 바람직한데, 이는 얇은 테이프가 보다 부드러워서 식물 물질의 손상 위험을 최소화하는 데에 바람직하기 때문이다.

[0037] 본 발명의 생성물은 또한 로프에서 주요 성분으로서 사용될 수 있다. 바람직하게는, 이러한 로프는 로프의 총 중량을 기준으로 80 중량% 이상, 보다 바람직하게는 90 중량% 이상의 본 발명에 따르는 생성물을 함유한다.

[0038] 물질 비교 예 1

[0039] 노출 이후에 남아있는 강도에 의해 반영된 PLA 함량의 UV 민감도에 대한 영향을 조사하기 위해 3개의 상이한 물질을 시험하였다.

[0040] 제1 샘플은 네이처웍스(NatureWorks)로부터의 100% PLA 등급 2002D로 구성하였다.

[0041] 제2 샘플은 네이처웍스로부터의 95 중량% PLA 등급 2002D와 5 중량% 지방족-방향족 코폴리에스테르 (바스프(BASF)로부터의 에코플렉스(Ecoflex, 상표명) F BX 7011)의 블렌드였다.

[0042] 제3 샘플은 네이처웍스로부터의 75 중량% PLA 등급 2002D와 25 중량% 지방족-방향족 코폴리에스테르 (바스프로부터의 에코플렉스(상표명) F BX 7011)의 블렌드였다.

[0043] 3개의 샘플 모두를 QUV 아틀라스(Atlas) 2000 시스템에서 8시간의 조사 및 4시간의 응축의 주기하에 800 시간 동안 UV에 노출시켰다. 사용된 조사 단계는 60°C의 온도에서 표준 UV-A 340 nm 램프를 사용하여 0.77 W/m<sup>2</sup>이었고 응축 단계는 50°C의 온도에서 실시하였다. 이어서 노출 이후에 강도를 측정하였고 원래의 강도와 비교하였다.

[0044] 제1 샘플은 99%, 제2 샘플은 83%, 제3 샘플은 64%의 남아있는 강도를 가졌고, 이에 따라 높은 PLA-함량 샘플의 UV 안정성이 설명되었다.

[0045] 실시예 1

[0046] 필름을 100% PLA ( $T_g = 65^{\circ}\text{C}$  및  $T_m = 150^{\circ}\text{C}$ )로부터 압출하고 후속적으로 테이프로 절단하였다. 이 테이프를 이어서 100°C의 온도를 사용하여 단일 신장 단계에서 비율 변화 형태 1:6 - 1:8.5로 신장시켰다. 이에 따라 수득된 테이프의 특성을 표 1에 나타내었다.

[0047] 모든 강도 측정은 컨디셔닝된 온도 공간에서 100 %/분의 변형률 및 500 mm의 표점 거리의 인장 시험기를 사용하여 실시하였다.

**표 1**

신장비	굵기 (데니어)	E-모듈러스 (GPa)	강도 (MPa)	연신율 (%)	두께 (마이크로미터)
1:6	4880	3.65	313.5	24.5	99
1:8	3740	3.70	339.9	18.1	88
1:8.5	3590	3.85	343.2	17.9	88

[0049] 실시예 2

[0050] 실시예 1을 80°C의 신장 온도 및 1:7의 신장비를 사용하여 반복하였다. 생성되는 테이프는 10 pens/cm 및 1.6의 FR을 가지는 피브릴화 롤러를 사용하여 피브릴화하였다. 이에 따라 수득된 피브릴화 테이프의 특성을 표 2에 나타내었다.

**표 2**

	굵기 (데니어)	E-모듈러스 (GPa)	강도 (MPa)	연신율 (%)	두께 (마이크로미터)
테이프	11740	3.57	175	11.5	75

[0052] 상기 수득된 피브릴화 테이프 2개를 서로 비틀어서 실을 형성하였다. 수득된 실의 특성을 표 3에 나타내었다.

**표 3**

	굵기 (데니어)	E-모듈러스 (GPa)	강도 (MPa)	연신율 (%)	두께 (마이크로미터)
실	23400	3.43	160	12.9	75

[0054] 실시예 3

필름을 100% PLA ( $T_g = 55 - 60^\circ\text{C}$  및  $T_m = 160 - 170^\circ\text{C}$ )로부터 압출하고 후속적으로 테이프로 절단하였다. 후속적으로, 이 테이프를 먼저 제1 신장 단계를 사용하여 1:3.6의 신장비로 신장시키고 이어서 제2 신장 단계를 사용하여 1:7.8의 총 신장비로 신장시켰다. 제1 및 제2 신장 단계의 신장 온도는 각각  $80^\circ\text{C}$  및  $100^\circ\text{C}$ 였다. 신장 후에, 생성된 테이프를 5 pens/cm 및 1.4의 FR을 가지는 피브릴화 롤러를 사용하여 피브릴화하였다. 이에 따라 수득된 피브릴화된 테이프 중 하나를 실로 비틀었다. 비틀지 않은 피브릴화된 테이프 및 실의 특성을 표 4에 나타내었다.

표 4

	굵기 (데니어)	E-모듈러스 (GPa)	강도 (MPa)	연신율 (%)	두께 (마이크로미터)
테이프	12520	측정되지 않음	226	12.1	61
실	12640	4.65	204	9.4	61

[0057] 크리프 시험을 실 뿐만 아니라 PP로부터 제조된 유사한 표준 실에 대해 실시하였다. 이 시험은 보다 긴 시간 동안 실의 특정 길이에 대해 50% 파괴 하중을 가함으로써 실시하였다. 100 시간 후에 PLA의 크리프는 4.5%에서 안정하였고, 여기서 PP 상의 크리프는 19%에서 안정하고, 이는 PP 실이 PLA 실보다 4.2배 더 연장되었다는 것을 의미한다.

[0058] 실시예 4

[0059] 필름을 98% PLA ( $T_g = 55 - 60^\circ\text{C}$  및  $T_m = 145 - 155^\circ\text{C}$ ) 및 2% 가소제를 포함하는 혼합물로부터 압출하고 후속적으로 테이프로 절단하였다. 이 테이프를 먼저 제1 신장 단계를 사용하여 1:4의 신장비로 신장시키고 이어서 제2 신장 단계를 사용하여 1:10.2의 총 신장비로 신장시켰다. 제1 및 제2 신장 단계의 신장 온도는 각각  $90^\circ\text{C}$  및  $110^\circ\text{C}$ 였다. 신장 후에, 생성된 테이프를 5 pens/cm 및 1.9의 FR을 가지는 피브릴화 롤러를 사용하여 피브릴화하였다. 이에 따라 수득된 테이프의 특성을 표 5에 나타내었다.

표 5

	굵기 (데니어)	E-모듈러스 (GPa)	강도 (MPa)	연신율 (%)	두께 (마이크로미터)
실	5130	4.34	340	14.2	55

[0061] 실시예 5

[0062] 100% PLA ( $T_g = 55 - 60^\circ\text{C}$  및  $T_m = 145 - 155^\circ\text{C}$ )를 포함하는 필름을 취입-압출하고 이어서 테이프로 절단하였다. 필름의 팽창비는 1:1.2였다. 이 테이프를 먼저 제1 신장 단계를 사용하여 1:4의 신장비로 신장시키고 이어서 제2 신장 단계를 사용하여 1:10.2의 총 신장비로 신장시켰다. 제1 및 제2 신장 단계의 신장 온도는 각각  $100^\circ\text{C}$  및  $110^\circ\text{C}$ 였다. 신장 후에, 생성된 테이프를 20 pens/cm 및 1.6의 FR을 가지는 피브릴화 롤러를 사용하여 피브릴화하였다. 이에 따라 수득된 테이프의 특성을 표 6에 나타내었다.

표 6

	굵기 (데니어)	E-모듈러스 (GPa)	강도 (MPa)	연신율 (%)	두께 (마이크로미터)
실	10500	2.27	296	13.1	60

[0064] 실시예 6

[0065] 이 실시예는 신장 레짐의 기계적 특성, 예컨대 점착력, 파괴 연신율 및 에너지 흡착에 대한 영향을 나타낸다.

[0066] 100% PLA 샘플 (네이처웍스로부터의 등급 2002D)을, 하기 표 7에 나타낸 바와 같이 상이한 신장 시퀀스에 넣었다. 점착력 및 파괴 연신율을 상기 나타낸 방법을 사용하여 측정하였다. 또한, 비교를 위해, 에너지 흡수량을 스트레스-변형 다이아그램의 곡선 아래의 영역으로 정의하였다.

표 7

제1 SR	제2 SR	첨착력 [gf/den]	파괴 연신율 [%]	에너지 흡수량 [a.u.]
0	0	0.55	3.41	0.94
3.75	0	1.06	5.50	2.91
5	0	1.9	12.78	12.1
3.75	5	1.7	15.15	12.9
5	7.5	2.15	9.39	10.1
5	8	2.23	8.43	9.4

실시예 7

[0069] 이 실시예는 본 발명의 물질의 크리프를 폴리프로필렌에 대해 수득된 값(대조군)과 비교한다. 네이처웍스로부터의 100% PLA 등급 2002D 및 레프솔(Repsol)로부터의 PP 등급 040-G1E의 상이한 샘플을 각각 20%의 파괴 하중(BL) 및 40%의 파괴 하중으로 하중시켰다. 크리프를 연장된 시간 내내 측정하였다. 이 결과를 표 8에 나타내었다.

표 8

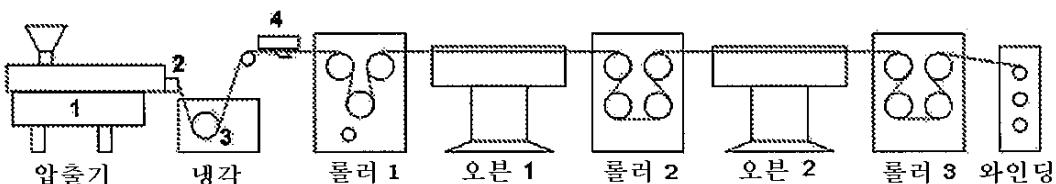
시간 [시]	크리프 변형률 [%]			
	본 발명 (20% BL)	본 발명 (40% BL)	PP 기준 (20% BL)	PP 기준 (40% BL)
0	0	0	0	0
0.1	1.2	1.8	2.5	5.5
1	1.2	2.2	2.8	6.9
10	1.4	2.9	4.5	8.9
100	1.6	3.2	5.3	13.4

실시예 8

[0072] 2분의 수축 시간 및 88 mN의 힘으로 테스트라이트(Testrite) 방법을 사용하여 실시예 6으로부터의 샘플의 자유 수축률을 측정하였다.

표 9

온도 [°C]	자유 수축률 [%]
60	0.0
70	0.3
80	3.0
90	8.0

**도면****도면1**

도면2

