



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년07월31일
(11) 등록번호 10-1964486
(24) 등록일자 2019년03월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
D01F 6/62 (2006.01) D01D 5/08 (2006.01)
D01F 1/10 (2006.01) D01F 6/92 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-7022001
(22) 출원일자(국제) 2013년01월28일
심사청구일자 2017년12월28일
(85) 번역문제출일자 2014년08월06일
(65) 공개번호 10-2014-0123061
(43) 공개일자 2014년10월21일
(86) 국제출원번호 PCT/IB2013/050729
(87) 국제공개번호 WO 2013/118019
국제공개일자 2013년08월15일
(30) 우선권주장
13/370,952 2012년02월10일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
JP2006345920 A*
(뒷면에 계속)

(73) 특허권자
김벌리-클라크 월드와이드, 인크.
미국 위스콘신주 54956 니나 원체스터 로드 2300
(72) 발명자
맥케넨니 라이언 제이
미국 54915 위스콘신주 애플톤 에이미 애비뉴 더
블유5466
토폴카라에프 바실리 에이
미국 54915 위스콘신주 애플톤 사우쓰 리 스트리트 1730
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
양영준, 류현경

전체 청구항 수 : 총 20 항

심사관 : 최중환

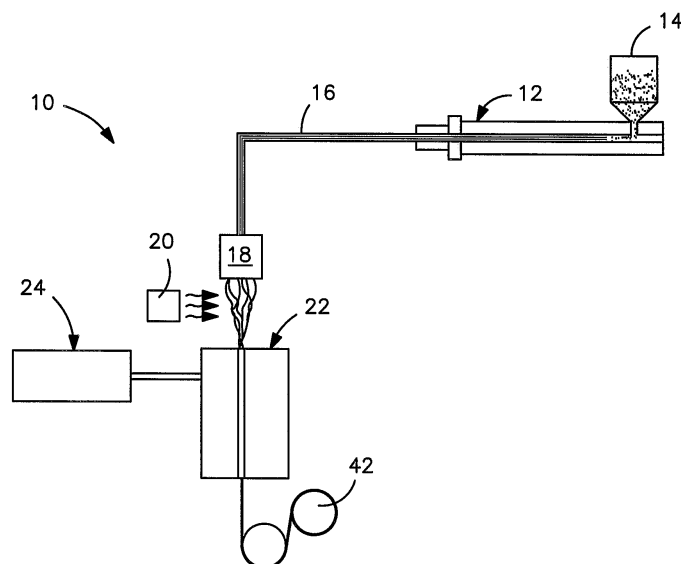
(54) 발명의 명칭 저 밀도를 갖는 재생성 폴리에스테르 섬유

(57) 요약

경질 재생성 폴리에스테르를 함유하고 공극이 형성된 구조 및 저 밀도를 갖는 열가소성 조성물로부터 형성된 섬유가 제공된다. 이러한 구조를 달성하기 위해, 재생성 폴리에스테르를 중합체 강인화 첨가제와 블렌딩하고, 여기서 강인화 첨가제는 재생성 폴리에스테르의 연속적 매트릭스 내에 불연속적 물리적 도메인으로서 분산될 수 있다

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



다. 그 후에, 섬유를 형성하고, 이어서 폴리에스테르의 유리 전이 온도보다 낮은 온도에서 신장 또는 연신시킨다 (즉, "저온 연신"). 이론에 구애됨이 없이, 본 발명의 발명자들은 연신 공정의 변형력 및 연신 변형률이 재생성 폴리에스테르 매트릭스의 불연속 도메인에 인접 위치하는 영역에서 탈결합 발생을 초래하는 것으로 이해하고 있다. 이는 불연속 도메인에 인접 위치하는 공극의 네트워크 (예를 들어, 마이크로-공극, 나노-공극, 또는 이들의 조합)를 형성하고, 이는 그의 근위 위치로 인해, 공극의 경계 사이에서 가교를 형성하고, 네트워크를 안정화시키고 에너지 소산 능력을 증가시키는 데에 도움이 되는 내부 구조 "힌지"로서 작용할 수 있다.

(72) 발명자

솔 닐 티

미국 54956 위스콘신주 니나 마라톤 애비뉴 2683

에비 톰

미국 54942 위스콘신주 그린빌 문 웨도우 드라이브
더블유6455

(56) 선행기술조사문헌

JP2009097012 A*

US20050221075 A1

US20040038028 A1

W02009145778 A1

W02007092417 A1

W02003049589 A1

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명세서

청구범위

청구항 1

열가소성 조성물로부터 형성되는 섬유로서, 열가소성 조성물은

0℃ 이상의 유리 전이 온도를 갖고 열가소성 조성물의 70 중량% 이상을 구성하는 1종 이상의 경질 재생성 폴리에스테르,

재생성 폴리에스테르의 중량을 기준으로 1 중량% 내지 30 중량%의 1종 이상의 중합체 강인화 첨가제,

재생성 폴리에스테르의 중량을 기준으로 0.1 중량% 내지 20 중량%의 1종 이상의 상간(interphase) 개질제,

1종 이상의 상용화제

를 포함하고,

열가소성 조성물은 중합체 강인화 첨가제를 함유하는 복수 개의 불연속적 주 도메인 및 공극이 재생성 폴리에스테르를 함유하는 연속상 내에 분산되어 있는 형태를 갖고,

섬유는 1.4 g/cm^3 이하의 밀도를 가지며,

공극이 차지하는 조성물의 평균 부피%가 입방 센티미터 당 20% 내지 80%인 섬유.

청구항 2

제1항에 있어서, 공극의 중형비가 0.1 내지 1인 섬유.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 공극이 마이크로-공극과 나노-공극의 조합을 함유하는 것인 섬유.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 재생성 폴리에스테르가 폴리락트산인 섬유.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 재생성 폴리에스테르의 용해도 파라미터 대 중합체 강인화 첨가제의 용해도 파라미터의 비율이 0.5 내지 1.5이고, 재생성 폴리에스테르의 용융 유량 대 중합체 강인화 첨가제의 용융 유량의 비율이 0.2 내지 8이고, 재생성 폴리에스테르의 영 탄성 계수(Young's modulus elasticity) 대 중합체 강인화 첨가제의 영 탄성 계수의 비율이 2 내지 500인 섬유.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, 중합체 강인화 첨가제가 폴리올레핀을 포함하는 것인 섬유.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서, 상간 개질제가 40℃의 온도에서 측정하였을 때, 0.7 내지 200 센티스토크의 동점도를 갖는 것인 섬유.

청구항 8

제1항 또는 제2항에 있어서, 열가소성 조성물의 유리 전이 온도 대 재생성 폴리에스테르의 유리 전이 온도의 비율이 0.7 내지 1.3인 섬유.

청구항 9

제1항 또는 제2항에 있어서, 상간 개질제가 소수성인 섬유.

청구항 10

제1항 또는 제2항에 있어서, 상간 개질제가 실리콘, 실리콘-폴리에테르 공중합체, 지방족 폴리에스테르, 방향족 폴리에스테르, 알킬렌 글리콜, 알칸 디올, 아민 옥시드, 지방산 에스테르, 또는 이들의 조합인 섬유.

청구항 11

제1항 또는 제2항에 있어서, 상용화제가 에폭시-관능성 (메트)아크릴 단량체 성분을 포함하는 폴리에폭시드 개질제를 포함하는 것인 섬유.

청구항 12

제1항 또는 제2항에 있어서, 재생성 폴리에스테르가 열가소성 조성물의 75 중량% 내지 98 중량%를 구성하는 것인 섬유.

청구항 13

제1항 또는 제2항의 섬유를 포함하는 부직 웹.

청구항 14

액체 투과성인 층과 액체 불침투성인 층 사이에 위치하는 흡수성 코어를 포함하고, 제13항의 부직 웹을 포함하는 흡수 용품.

청구항 15

저 밀도 섬유의 형성 방법으로서,

경질 재생성 폴리에스테르, 중합체 강인화 첨가제, 상간 개질제 및 상용화제를 함유하는 블렌드를 형성하고 (여기서, 경질 재생성 폴리에스테르는 0℃ 이상의 유리 전이 온도를 갖고 블렌드에 70 중량% 이상의 양으로 존재함);

블렌드를 다이로 통해 압출시켜 섬유를 형성하고;

섬유를 재생성 폴리에스테르의 유리 전이 온도보다 낮은 온도에서 연신시켜, 복수 개의 공극을 함유하고 1.4 g/cm³ 이하의 밀도를 갖는 열가소성 조성물을 형성하는 것

을 포함하는, 저 밀도 섬유의 형성 방법.

청구항 16

제15항에 있어서, 연신된 섬유를 재생성 폴리에스테르의 유리 전이 온도보다 높은 온도에서 어닐링(annealing)하는 것을 추가로 포함하는 저 밀도 섬유의 형성 방법.

청구항 17

제15항에 있어서, 공극이 차지하는 섬유의 평균 부피%가 입방 센티미터 당 20% 내지 80%인 저 밀도 섬유의 형성 방법.

청구항 18

제15항에 있어서, 상용화제가 에폭시-관능성 (메트)아크릴 단량체 성분을 포함하는 폴리에폭시드 개질제를 포함하는 것인 저 밀도 섬유의 형성 방법.

청구항 19

제15항에 있어서, 열가소성 조성물이 열가소성 조성물의 총 중량을 기준으로 1 중량% 이하의 양으로 기상 발포제를 함유하는 것인 저 밀도 섬유의 형성 방법.

청구항 20

부직 웹의 형성 방법으로서,

경질 재생성 폴리에스테르, 중합체 강인화 첨가제, 상간 개질제 및 상용화제를 함유하는 블렌드를 형성하고 (여기서, 경질 재생성 폴리에스테르는 0℃ 이상의 유리 전이 온도를 갖고 블렌드에 70 중량% 이상의 양으로 존재함);

블렌드를 다이로 통해 압출시켜 복수 개의 섬유를 형성하고;

연신된 섬유를 표면 상에 랜덤하게 퇴적시켜 부직 웹을 형성하고;

부직 웹을 형성하기 전이나 후 또는 전후 모두에서 섬유를 연신시켜 (여기서, 섬유는 재생성 폴리에스테르의 유리 전이 온도보다 낮은 온도에서 연신됨), 복수 개의 공극을 함유하고 1.4 g/cm³ 이하의 밀도를 갖는 열가소성 조성물을 형성하는 것

을 포함하는, 부직 웹의 형성 방법.

발명의 설명

기술 분야

배경 기술

[0001] 섬유에 재생성 폴리에스테르 (예를 들어, 폴리락트산 ("PLA"))를 사용하는 것에 대한 다양한 연구가 시도되었다. 그러나, 재생성 폴리에스테르의 시장 침투는 통상의 폴리올레핀보다 대략 30% 더 큰 밀도로 인해, 상당한 고비용을 초래하기 때문에 제한되어 왔다. 이러한 폴리에스테르의 밀도를 감소시키기 위해, 기상 발포제가 때로는 어느 정도의 다공성을 갖는 셀형 "발포" 구조를 형성하기 위해 사용된다. 그러나, 안타깝게도, 그에 따른 셀형 구조의 가공성 및 인장 성질이 종종 조절되지 않은 세공 크기 및 분포로 인해 손상된다. 다른 문제점도 존재한다. 재생성 폴리에스테르는, 예를 들어 비교적 높은 유리 전이 온도를 가지며, 전형적으로 매우 높은 강성도를 나타냄과 동시에 비교적 낮은 연성/파단 연신율을 갖는다. 예를 들어, 폴리락트산은 약 59℃의 유리 전이 온도 및 단지 약 5%의 인장 연신율 (파단시)을 갖는다. 이러한 낮은 인장 연신율 값은 강도와 연성 사이의 양호한 균형이 요구되는 섬유에의 이러한 중합체의 사용을 유의하게 제한한다.

[0002] 그러므로, 양호한 기계적 성질을 또한 나타낼 수 있는 저 밀도 재생성 폴리에스테르 섬유가 현재 요구되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0003] 본 발명의 한 실시양태에 따라서, 열가소성 조성물로부터 형성된 섬유가 기재된다. 조성물은 약 0℃ 이상의 유리 전이 온도를 갖는 1종 이상의 경질 재생성 폴리에스테르, 재생성 폴리에스테르의 중량을 기준으로 약 1 중량% 내지 약 30 중량%의 1종 이상의 중합체 강인화 첨가제, 재생성 폴리에스테르의 중량을 기준으로 약 0.1 중량% 내지 약 20 중량%의 1종 이상의 상간(interphase) 개질제를 포함한다. 열가소성 조성물은 복수 개의 불연속적 주 도메인 및 공극이 연속상 내에 분산되어 있는 형태를 가지며, 상기 도메인은 중합체 강인화 첨가제를 함유하고 상기 연속상은 재생성 폴리에스테르를 함유한다. 섬유는 약 1.4 g/cm³ 이하의 밀도를 가지며, 공극이 차지하는 조성물의 평균 부피%는 입방 센티미터 당 약 20% 내지 약 80%이다.

[0004] 본 발명의 또 다른 실시양태에 따라서, 경질 재생성 폴리에스테르 및 중합체 강인화 첨가제를 함유하는 블렌드를 형성하고 (여기서, 경질 재생성 폴리에스테르는 약 0℃ 이상의 유리 전이 온도를 가짐); 블렌드를 다이로 통해 압출시켜 섬유를 형성하고; 섬유를 재생성 폴리에스테르의 유리 전이 온도보다 낮은 온도에서 연신시켜 복수 개의 공극을 함유하고 약 1.4 g/cm³ 이하의 밀도를 갖는 열가소성 조성물을 형성하는 것을 포함하는, 저 밀도 섬유의 형성 방법이 기재된다.

[0005] 본 발명의 또 다른 실시양태에 따라서, 복수 개의 섬유를 형성되는 표면 상에 랜덤하게 퇴적시키는 것을 포함하는, 부직 웹의 형성 방법이 기재된다. 섬유는 본원에 기재된 바와 같은 블렌드로부터 형성될 수 있다. 상기 방법은 부직 웹이 형성되기 전 및/또는 후에 섬유를 연신시켜, 복수 개의 공극을 함유하고 약 1.4 g/cm^3 이하의 밀도를 갖는 열가소성 조성물을 형성하는 것을 추가로 포함하고, 여기서 섬유는 재생성 폴리에스테르의 유리 전이 온도보다 낮은 온도에서 연신된다.

[0006] 본 발명의 기타 특징 및 측면이 하기에서 더욱 상세히 논의된다.

도면의 간단한 설명

[0007] 당업자에게 지시되는, 본 발명의 최선의 양식을 포함한, 본 발명의 완전하고 가능한 개시내용은, 첨부된 도면을 참조하여, 본 명세서의 나머지 부분에서 더욱 구체적으로 상술되어 있다.

도 1은 섬유를 형성하기 위해 본 발명의 한 실시양태에서 사용가능한 공정의 개략도이고;

도 2는 본 발명에 따라 형성가능한 섬유의 한 실시양태의 개략도이다.

본 명세서 및 도면에서 도면 부호의 반복적인 사용은 본 발명의 동일하거나 유사한 특징부 또는 요소를 나타내려는 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0008] 본 발명의 다양한 실시양태가 이제부터 상세하게 언급될 것이고, 그의 하나 이상의 예가 하기에서 상술된다. 각각의 예는 본 발명을 설명하는 방식으로 제공되며, 본 발명을 제한하지 않는다. 실제로, 본 발명의 범주 또는 취지에서 벗어나지 않으면서 본 발명을 다양하게 변경 및 변형시킬 수 있음이 당업자에게 자명할 것이다. 예를 들어, 한 실시양태의 일부로서 도해되었거나 기재된 특징은 또 다른 실시양태에서 사용되어 추가 실시양태를 제공할 수 있다. 따라서, 첨부된 특허청구범위 및 그의 등가물의 범주 내에 속하는 이러한 변경 및 변형을 본 발명에 포함시키고자 한다.

[0009] 정의

[0010] 본원에서 사용된 용어 "섬유"는 중합체를 다이와 같은 성형 오리피스를 통해 통과시킴으로써 형성된 길쭉한 압출물을 지칭한다. 달리 언급하지 않는 한, "섬유"라는 용어는 한정된 길이를 갖는 불연속 섬유와 실질적으로 연속적인 필라멘트를 둘다 포함한다. 실질적으로 필라멘트는, 예를 들어 그의 직경보다 훨씬 더 긴 길이를 가지며, 예컨대 약 15,000:1 초과, 또한 일부 경우에는 약 50,000:1 초과 길이 대 직경의 비율 ("중형비")을 가질 수 있다.

[0011] 본원에서 사용된 용어 "단일성분"은 1종의 중합체로부터 형성된 섬유를 지칭한다. 물론, 이것은 색상, 대전방지성, 윤활성, 친수성, 액체 반발성 등을 위해 첨가제가 첨가된 섬유를 제외하는 것은 아니다.

[0012] 본원에서 사용된 용어 "다성분"은 별도의 압출기로부터 압출되는 2종 이상의 중합체로부터 형성된 섬유 (예를 들어, 2성분 섬유)를 지칭한다. 중합체는 섬유의 단면에 걸쳐서 실질적으로 반복적으로 배치된 별개의 구역에 배열된다. 성분은 임의의 바람직한 구성으로, 예컨대 시스-코어형(sheath-core), 병렬형(side-by-side), 세그먼트화 파이형(segmented pie), 해중도형(island-in-the-sea) 등으로 배열될 수 있다. 다성분 섬유의 다양한 형성 방법이 미국 특허 4,789,592 (Taniguchi et al.) 및 미국 특허 5,336,552 (Strack et al.), 5,108,820 (Kaneko, et al.), 4,795,668 (Kruege, et al.), 5,382,400 (Pike, et al.), 5,336,552 (Strack, et al.), 및 6,200,669 (Marmon, et al.)에 개시되어 있다. 다양한 비정형 형상을 갖는 다성분 섬유가 또한, 예컨대 미국 특허 5,277,976 (Hogle, et al.), 5,162,074 (Hills), 5,466,410 (Hills), 5,069,970 (Largman, et al.), 및 5,057,368 (Largman, et al.)에 개시된 바와 같이 형성될 수 있다.

[0013] 본원에서 사용된 용어 "부직 웹"은 개별 섬유들이 편직물에서처럼 식별가능한 방식이 아니라 랜덤하게 끼워넣어진 구조를 갖는 웹을 지칭한다. 부직 웹은, 예를 들어 멜트블로운(meltblown) 웹, 스핀본드(spunbond) 웹, 카디드(carded) 웹, 웨트-레이드(wet-laid) 웹, 에어레이드(airlaid) 웹, 코폼(coform) 웹, 수력 얹힘 웹 등을 포함한다. 부직 웹의 기초 중량은 일반적으로 다양할 수 있지만, 전형적으로 약 5 그램/제곱미터 ("gsm") 내지 200 gsm, 일부 실시양태에서는 약 10 gsm 내지 약 150 gsm, 또한 일부 실시양태에서는 약 15 gsm 내지 약 100 gsm이다.

[0014] 본원에서 사용된 용어 "멜트블로운" 웹 또는 층은 일반적으로, 용융된 열가소성 물질을 통상적으로 원형인 다수

의 미세한 다이 모세관을 통해 용융된 섬유로서 수렴성 고속 기체 (예를 들어, 공기) 스트림으로 압출시키고, 이 기체 스트림이 용융된 열가소성 물질의 섬유를 가늘게 만들어, 그의 직경을 마이크로섬유 직경이 될 수 있는 직경으로 감소시키는 공정에 의해 형성된 부직 웹을 지칭한다. 그 후에, 멜트블로운 섬유는 고속 기체 스트림에 의해 운반되어 수집 표면 상에 퇴적되어 랜덤하게 분산된 멜트블로운 섬유의 웹을 형성한다. 이러한 공정은, 예를 들어 미국 특허 3,849,241 (Butin, et al.); 4,307,143 (Meitner, et al.); 및 4,707,398 (Wisneski, et al.)에 개시되어 있다. 멜트블로운 섬유는 실질적으로 연속적 또는 불연속적일 수 있고, 수집 표면 상에 퇴적될 때 일반적으로 점착성이다.

[0015] 본원에서 사용된 용어 "스펀본드" 웹 또는 층은 일반적으로 직경이 작고 실질적으로 연속적인 필라멘트를 함유하는 부직 웹을 지칭한다. 필라멘트는, 용융된 열가소성 물질을 방사구금의 통상적으로 원형인 다수의 미세한 모세관으로부터 압출시킨 후, 압출된 필라멘트의 직경을, 예를 들어 추출 연신(eductive drawing) 및/또는 다른 널리 공지된 스펠본딩 메카니즘에 의해 신속하게 감소시킴으로써 형성된다. 스펠본드 웹의 제조는, 예를 들어 미국 특허 4,340,563 (Appel, et al.), 3,692,618 (Dorschner, et al.), 3,802,817 (Matsuki, et al.), 3,338,992 (Kinney), 3,341,394 (Kinney), 3,502,763 (Hartman), 3,502,538 (Levy), 3,542,615 (Dobo, et al.), 및 5,382,400 (Pike, et al.)에 개시되었고 예시되었다. 스펠본드 필라멘트는 일반적으로 수집 표면에 퇴적될 때 점착성이 아니다. 스펠본드 필라멘트는 때로는 약 40 마이크로미터 미만의 직경을 가질 수 있고, 그 직경은 일반적으로 약 5 내지 약 20 마이크로미터이다.

[0016] 상세한 설명

[0017] 일반적으로 말하자면, 본 발명은 경질 재생성 폴리에스테르를 함유하고 공극이 형성된 구조 및 저 밀도를 갖는 열가소성 조성물로부터 형성된 섬유에 관한 것이다. 이러한 구조를 달성하기 위해, 재생성 폴리에스테르를 중합체 강인화 첨가제와 블렌딩하고, 여기서 강인화 첨가제는 재생성 폴리에스테르의 연속적 매트릭스 내에 불연속적 물리적 도메인으로서 분산될 수 있다. 그 후에, 섬유를 형성하고, 이어서 폴리에스테르의 유리 전이 온도보다 낮은 온도에서 신장 또는 연신시킨다 (즉, "저온 연신"). 이론에 구애됨이 없이, 본 발명의 발명자들은 연신 공정의 변형력 및 연신 변형률이 재생성 폴리에스테르 매트릭스의 불연속 도메인에 인접 위치하는 영역에서 탈결합 발생을 초래하는 것으로 이해하고 있다. 이는 불연속 도메인에 인접 위치하는 공극의 네트워크 (예를 들어, 마이크로-공극, 나노-공극, 또는 이들의 조합)를 형성하고, 이는 그의 근위 위치로 인해, 공극의 경계 사이에서 가교를 형성하고, 네트워크를 안정화시키고 에너지 소산 능력을 증가시키는 데에 도움이 되는 내부 구조 "힌지(hinge)"로서 작용할 수 있다.

[0018] 섬유의 소정의 단위 부피 내에서 공극이 차지하는 평균 부피%는 조성물의 cm^3 당 약 20% 내지 약 80%, 일부 실시양태에서는 약 30% 내지 약 70%, 또한 일부 실시양태에서는 입방 센티미터 당 약 40% 내지 약 60%와 같이 비교적 높을 수 있다. 이러한 높은 공극 부피는 섬유의 밀도를 상당히 낮춘다. 예를 들어, 생성 섬유는 입방 센티미터 당 약 1.4 그램 (g/cm^3) 이하, 일부 실시양태에서는 약 0.4 g/cm^3 내지 약 1.1 g/cm^3 , 또한 일부 실시양태에서는 약 0.5 g/cm^3 내지 약 0.95 g/cm^3 의 밀도를 가질 수 있다. 본 발명의 발명자들은 또한 공극이 조성물 전체에 걸쳐서 실질적으로 균질한 방식으로 분포될 수 있음을 발견하였다. 예를 들어, 공극은 응력이 적용되는 방향에 대하여 대체로 수직 방향으로 배향된 세로 열로 분포될 수 있다. 이러한 세로 열은 대체로 조성물의 너비를 따라 서로 평행할 수 있다. 이론에 구애됨이 없이, 이러한 균질 분포된 공극 네트워크의 존재는 상당한 하중 에너지 소산을 초래할 수 있는 것으로 생각된다. 이는 조절되지 않은 세공 분포 및 불량한 기계적 성질을 초래하는 경향이 있는, 세공 형성을 개시하는 발포제의 사용을 포함하는 통상의 공극 생성 기술과 명백히 대조된다.

[0019] 본 발명의 다양한 실시양태가 이제부터 더욱 상세하게 기재될 것이다.

[0020] I. 열가소성 조성물

[0021] A. 재생성 폴리에스테르

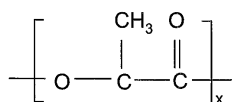
[0022] 재생성 폴리에스테르는 전형적으로 열가소성 조성물의 약 70 중량% 내지 약 99 중량%, 일부 실시양태에서는 약 75 중량% 내지 약 98 중량%, 또한 일부 실시양태에서는 약 80 중량% 내지 약 95 중량%를 구성한다. 임의의 다양한 재생성 폴리에스테르, 예컨대 지방족 폴리에스테르, 예컨대 폴리카프로락톤, 폴리에스테르아미드, 폴리락트산 (PLA) 및 그의 공중합체, 폴리글리콜산, 폴리알킬렌 카르보네이트 (예를 들어, 폴리에틸렌 카르보네이트), 폴리-3-히드록시부티레이트 (PHB), 폴리-3-히드록시발레레이트 (PHV), 폴리-3-히드록시부티레이트-코-4-히드록

시부티레이트, 폴리-3-히드록시부티레이트-코-3-히드록시발레레이트 공중합체 (PHBV), 폴리-3-히드록시부티레이트-코-3-히드록시헥사노에이트, 폴리-3-히드록시부티레이트-코-3-히드록시옥타노에이트, 폴리-3-히드록시부티레이트-코-3-히드록시데카노에이트, 폴리-3-히드록시부티레이트-코-3-히드록시옥타데카노에이트, 및 숙시네이트-기재 지방족 중합체 (예를 들어, 폴리부틸렌 숙시네이트, 폴리부틸렌 숙시네이트 아디페이트, 폴리에틸렌 숙시네이트 등); 지방족-방향족 코폴리에스테르 (예를 들어, 폴리부틸렌 아디페이트 테레프탈레이트, 폴리에틸렌 아디페이트 테레프탈레이트, 폴리에틸렌 아디페이트 이소프탈레이트, 폴리부틸렌 아디페이트 이소프탈레이트 등); 방향족 폴리에스테르 (예를 들어, 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리부틸렌 테레프탈레이트 등) 등이 일반적으로 열가소성 조성물에 사용될 수 있다.

[0023] 전형적으로, 열가소성 조성물은 그 특성이 경질이고, 따라서 비교적 높은 유리 전이 온도를 갖는 1종 이상의 재생성 폴리에스테르를 함유한다. 예를 들어, 유리 전이 온도 (" T_g ")는 약 0°C 이상, 일부 실시양태에서는 약 5°C 내지 약 100°C , 일부 실시양태에서는 약 30°C 내지 약 80°C , 또한 일부 실시양태에서는 약 50°C 내지 약 75°C 일 수 있다. 재생성 폴리에스테르는 또한 약 140°C 내지 약 260°C , 일부 실시양태에서는 약 150°C 내지 약 250°C , 또한 일부 실시양태에서는 약 160°C 내지 약 220°C 의 용융 온도를 가질 수 있다. 용융 온도는 ASTM D-3417에 따라 시차 주사 열량측정법 ("DSC")을 사용하여 측정할 수 있다. 유리 전이 온도는 ASTM E1640-09에 따라 동역학적 분석법으로 측정할 수 있다.

[0024] 특히 적합한 한 경질 폴리에스테르는, 일반적으로 좌선성 락트산 ("L-락트산"), 우선성 락트산 ("D-락트산"), 메조-락트산 또는 이들의 혼합물과 같은 락트산의 임의의 이성질체의 단량체 단위로부터 유래될 수 있는 폴리락트산이다. 단량체 단위는 또한 L-락티드, D-락티드, 메조-락티드 또는 이들의 혼합물을 포함하는 락트산의 임의의 이성질체의 무수물로부터 형성될 수 있다. 이러한 락트산 및/또는 락티드의 시클릭 이량체가 또한 사용될 수 있다. 임의의 공지된 중합 방법, 예컨대 중축합 또는 개환 중합을 사용하여 락트산을 중합시킬 수 있다. 소량의쇄 연장제 (예를 들어, 디이소시아네이트 화합물, 에폭시 화합물 또는 산 무수물)가 또한 사용될 수 있다. 폴리락트산은 단일중합체 또는 공중합체, 예컨대 L-락트산으로부터 유래된 단량체 단위 및 D-락트산으로부터 유래된 단량체 단위를 함유하는 것일 수 있다. 필수적인 것은 아니지만, L-락트산으로부터 유래된 단량체 단위와 D-락트산으로부터 유래된 단량체 단위 중 어느 하나의 함량 비율은 바람직하게는 약 85 몰% 이상, 일부 실시양태에서는 약 90 몰% 이상, 또한 일부 실시양태에서는 약 95 몰% 이상이다. L-락트산으로부터 유래된 단량체 단위와 D-락트산으로부터 유래된 단량체 단위 사이의 비율이 각각 상이한 다수의 폴리락트산을 임의의 %로 블렌딩할 수 있다. 물론, 폴리락트산을 다른 유형의 중합체 (예를 들어, 폴리올레핀, 폴리에스테르 등)와 블렌딩할 수도 있다.

[0025] 한 특정 실시양태에서, 폴리락트산은 하기의 일반 구조를 갖는다:



[0026]

[0027] 본 발명에서 사용가능한 적합한 폴리락트산 중합체의 한 구체적 예는 독일 크래일링에 소재하는 바이오머, 인크.(Biomer, Inc.)로부터 바이오머™ L9000이라는 상품명으로 시판되는 것이다. 다른 적합한 폴리락트산 중합체는 미국 미네소타주 미네톤카에 소재하는 네이처웍스 엘엘씨(Natureworks LLC) (네이처웍스®) 또는 미츠이 케미컬(Mitsui Chemical) (LACEA™)로부터 시판되고 있다. 또 다른 적합한 폴리락트산은 미국 특허 4,797,468; 5,470,944; 5,770,682; 5,821,327; 5,880,254; 및 6,326,458에 기재된 것일 수 있고, 이들 특허는 모든 목적을 위해 그 전문이 본원에 참조로 포함된다.

[0028] 폴리락트산은 전형적으로 약 40,000 내지 약 160,000 그램/몰, 일부 실시양태에서는 약 50,000 내지 약 140,000 그램/몰, 또한 일부 실시양태에서는 약 80,000 내지 약 120,000 그램/몰 범위의 수평균 분자량 (" M_n ")을 갖는다. 또한, 중합체는 전형적으로 약 80,000 내지 약 200,000 그램/몰, 일부 실시양태에서는 약 100,000 내지 약 180,000 그램/몰, 또한 일부 실시양태에서는 약 110,000 내지 약 160,000 그램/몰 범위의 중량 평균 분자량 (" M_w ")을 갖는다. 중량 평균 분자량 대 수평균 분자량의 비율 (" M_w/M_n "), 즉 "다분산 지수" 역시 비교적 낮다. 예를 들어, 다분산 지수는 전형적으로 약 1.0 내지 약 3.0, 일부 실시양태에서는 약 1.1 내지 약 2.0, 또한 일부 실시양태에서는 약 1.2 내지 약 1.8의 범위이다. 중량 평균 및 수평균 분자량은 당업자에게 공지된 방법으로 측정할 수 있다.

[0029] 폴리락트산은 또한 약 50 내지 약 600 파스칼·초 (Pa·s), 일부 실시양태에서는 약 100 내지 약 500 Pa·s, 또한 일부 실시양태에서는 약 200 내지 약 400 Pa·s의 겔보기 점도를 가질 수 있고, 이는 190℃의 온도 및 1000 초⁻¹의 전단 속도에서 측정된 것이다. 폴리락트산의 용융 유량 (건량 기준)은 또한 약 0.1 내지 약 40 그램/10분, 일부 실시양태에서는 약 0.5 내지 약 20 그램/10분, 또한 일부 실시양태에서는 약 5 내지 약 15 그램/10분의 범위일 수 있고, 이는 2160 그램의 하중하에 190℃에서 측정된 것이다.

[0030] 일부 유형의 순수한 폴리에스테르 (예를 들어, 폴리락트산)는 주위 환경으로부터 물을 흡수할 수 있어, 출발 폴리락트산의 건조 중량을 기준으로 약 500 내지 600 백만분율 ("ppm") 또는 그 초과와 수분 함량을 갖는다. 수분 함량은 당업계에서 공지된 다양한 방식으로, 예컨대 하기에 기재된 바와 같이 ASTM D 7191-05에 따라 측정할 수 있다. 용융 가공 동안에 물의 존재는 가수분해에 의해 폴리에스테르를 열화시키고 그의 분자량을 감소시킬 수 있으므로, 때로는 블렌딩 전에 폴리에스테르를 건조시키는 것이 바람직하다. 대부분의 실시양태에서, 예를 들어, 재생성 폴리에스테르가 강인화 첨가제와의 블렌딩 전에, 약 300 백만분율 ("ppm") 이하, 일부 실시양태에서는 약 200 ppm 이하, 일부 실시양태에서는 약 1 내지 약 100 ppm의 수분 함량을 갖는 것이 바람직하다. 폴리에스테르의 건조는, 예를 들어 약 50℃ 내지 약 100℃, 또한 일부 실시양태에서는 약 70℃ 내지 약 80℃의 온도에서 발생할 수 있다.

[0031] B. 중합체 강인화 첨가제

[0032] 상기에서 나타난 바와 같이, 본 발명의 열가소성 조성물은 중합체 강인화 첨가제를 또한 함유한다. 그의 중합체 특성 때문에, 강인화 첨가제는 열가소성 조성물의 용융 강도 및 안정성 개선에 도움이 될 수 있는, 비교적 높은 분자량을 갖는다. 필수적인 것은 아니지만, 중합체 강인화 첨가제는 일반적으로 재생성 폴리에스테르와 비혼화성일 수 있다. 이러한 방식으로, 강인화 첨가제는 재생성 폴리에스테르의 연속상 내에서 불연속상 도메인으로 더욱 잘 분산될 수 있게 된다. 불연속 도메인은 외력으로부터 발생하는 에너지를 흡수할 수 있고, 이는 생성 물질의 전반적인 인성 및 강도를 증가시킨다. 도메인은 다양한 형상, 예컨대 타원형, 구형, 원통형 등을 가질 수 있다. 한 실시양태에서, 예를 들어, 도메인은 실질적으로 타원형인 형상을 갖는다. 각 도메인의 물리적 치수는 전형적으로 외부 응력의 적용시 중합체 물질을 통한 균열의 확산을 최소화할 정도로 충분히 작지만, 미시적인 소성 변형을 개시하고 입자 포접부 및 그 주변에서 전단 구역을 허용할 정도로 충분히 크다.

[0033] 중합체가 비혼화성일 수 있지만, 강인화 첨가제는 재생성 폴리에스테르와 비교적 유사한 용해도 파라미터를 갖는 것으로 선택될 수 있다. 이로써 불연속상과 연속상의 경계에서의 계면 상용성 및 물리적 상호작용이 개선될 수 있고, 그에 따라 조성물이 파괴될 가능성이 감소한다. 이와 관련해서, 재생성 폴리에스테르의 용해도 파라미터 대 강인화 첨가제의 용해도 파라미터의 비율은 전형적으로 약 0.5 내지 약 1.5, 또한 일부 실시양태에서는 약 0.8 내지 약 1.2이다. 예를 들어, 중합체 강인화 첨가제는 약 15 내지 약 30 MJoules^{1/2}/m^{3/2}, 또한 일부 실시양태에서는 약 18 내지 약 22 MJoules^{1/2}/m^{3/2}의 용해도 파라미터를 가질 수 있는 반면에, 폴리락트산은 약 20.5 MJoules^{1/2}/m^{3/2}의 용해도 파라미터를 가질 수 있다. 본원에서 사용된 용어 "용해도 파라미터"는 "힐데브란트(Hildebrand) 용해도 파라미터"를 지칭하는 것으로서, 응집 에너지 밀도의 제곱근이고 하기 방정식에 따라 계산된다:

$$\delta = \sqrt{((\Delta H_v - RT)/V_m)}$$

[0034] 여기서,

[0035] ΔH_v 는 증발열이고,

[0036] R은 이상 기체 상수이고,

[0037] T는 온도이고,

[0038] V_m 은 분자 부피이다.

[0039] 수많은 중합체에 대한 힐데브란트 용해도 파라미터가, 본원에 참조로 포함되는 문헌 [Solubility Handbook of Plastics, by Wyeych (2004)]으로부터 제공될 수 있다.

[0040] 중합체 강인화 첨가제는 또한 불연속 도메인 및 생성 공극이 적절하게 유지될 수 있도록 보장하는 특정 용융 유량 (또는 점도)을 가질 수 있다. 예를 들어, 강인화 첨가제의 용융 유량이 너무 높으면, 강인화 첨가제는 연속

상을 통해 유동하여 연속상 전체에 걸쳐 조절 불가능하게 분산되는 경향이 있다. 이는 유지되기 어렵고 또한 조기에 파괴되기 쉬운 층상 또는 판상 도메인을 초래한다. 반대로, 강인화 첨가제의 용융 유량이 너무 낮으면, 강인화 첨가제는 서로 뭉쳐져서 매우 큰 타원형 도메인을 형성하는 경향이 있고, 이것은 블렌딩 동안에 분산되기 어렵다. 이는 강인화 첨가제가 연속상 전체에 걸쳐 불균일하게 분포되도록 할 수 있다. 이와 관련해서, 본 발명의 발명자들은 강인화 첨가제의 용융 유량 대 재생성 폴리에스테르의 용융 유량의 비율이 전형적으로 약 0.2 내지 약 8, 일부 실시양태에서는 약 0.5 내지 약 6, 또한 일부 실시양태에서는 약 1 내지 약 5임을 발견하였다. 중합체 강인화 첨가제는, 예를 들어 약 0.1 내지 약 250 그램/10분, 일부 실시양태에서는 약 0.5 내지 약 200 그램/10분, 또한 일부 실시양태에서는 약 5 내지 약 150 그램/10분의 용융 유량을 가질 수 있고, 이는 2160 그램의 하중하에 190℃에서 측정된 것이다.

[0042] 상기에서 언급한 성질 이외에도, 중합체 강인화 첨가제의 기계적 특징이 또한 인성의 바람직한 증가를 달성하도록 선택될 수 있다. 예를 들어, 재생성 폴리에스테르와 강인화 첨가제의 블렌드에 외력이 적용될 때, 전단 및/또는 소성 발생 구역이 강인화 첨가제와 재생성 폴리에스테르의 탄성 계수의 차이로부터 발생하는 응력 집중의 결과로 불연속상 도메인 및 그 주변에서 개시될 수 있다. 응력 집중이 클수록 도메인에서 보다 더 국소화된 소성 유동을 촉진하고, 이는 응력이 부여될 때 도메인이 상당히 연신되도록 한다. 이러한 연신된 도메인은 조성물이 그렇지 않은 경우의 경질 폴리에스테르 수치보다 더 유연하고 부드러운 거동을 나타내도록 한다. 응력 집중을 증대시키기 위해, 강인화 첨가제는 재생성 폴리에스테르와 비교하여 상대적으로 낮은 영 탄성 계수 (Young's modulus of elasticity)를 갖는 것으로 선택된다. 예를 들어, 재생성 폴리에스테르의 탄성 계수 대 강인화 첨가제의 탄성 계수의 비율은 전형적으로 약 1 내지 약 250, 일부 실시양태에서는 약 2 내지 약 100, 또한 일부 실시양태에서는 약 2 내지 약 50이다. 강인화 첨가제의 탄성 계수는, 예를 들어 약 2 내지 약 500 메가파스칼 (MPa), 일부 실시양태에서는 약 5 내지 약 300 MPa, 또한 일부 실시양태에서는 약 10 내지 약 200 MPa의 범위일 수 있다. 이와 달리, 폴리카르보네이트의 탄성 계수는 전형적으로 약 800 MPa 내지 약 2000 MPa이다.

[0043] 바람직한 인성 증가를 제공하기 위해, 중합체 강인화 첨가제는 또한 재생성 폴리에스테르보다 큰 파단 연신율 (즉, 중합체의 항복점에서의 연신율 (%))을 나타낼 수 있다. 예를 들어, 본 발명의 중합체 강인화 첨가제는 약 50% 이상, 일부 실시양태에서는 약 100% 이상, 일부 실시양태에서는 약 100% 내지 약 2000%, 또한 일부 실시양태에서는 약 250% 내지 약 1500%의 파단 연신율을 나타낼 수 있다.

[0044] 상기에 명시된 성질을 갖는 매우 다양한 중합체 첨가제가 사용될 수 있지만, 이러한 중합체의 특히 적합한 예는, 예를 들어 폴리오레핀 (예를 들어, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리부틸렌 등); 스티렌계 공중합체 (예를 들어, 스티렌-부타디엔-스티렌, 스티렌-이소프렌-스티렌, 스티렌-에틸렌-프로필렌-스티렌, 스티렌-에틸렌-부타디엔-스티렌 등); 폴리테트라플루오로에틸렌; 폴리에스테르 (예를 들어, 재생 폴리에스테르, 폴리에틸렌 테레프탈레이트 등); 폴리비닐 아세테이트 (예를 들어, 폴리(에틸렌 비닐 아세테이트), 폴리비닐 클로라이드 아세테이트 등); 폴리비닐 알콜류 (예를 들어, 폴리비닐 알콜, 폴리(에틸렌 비닐 알콜) 등); 폴리비닐 부티랄; 아크릴 수지 (예를 들어, 폴리아크릴레이트, 폴리메틸아크릴레이트, 폴리메틸메타크릴레이트 등); 폴리아미드 (예를 들어, 나일론); 폴리비닐 클로라이드; 폴리비닐리덴 클로라이드; 폴리스티렌; 폴리우레탄 등을 포함할 수 있다. 적합한 폴리오레핀은, 예를 들어 에틸렌 중합체 (예를 들어, 저 밀도 폴리에틸렌 ("LDPE"), 고 밀도 폴리에틸렌 ("HDPE"), 선형 저 밀도 폴리에틸렌 ("LLDPE") 등), 프로필렌 단일중합체 (예를 들어, 신디오택틱 (syndiotactic), 아택틱(atactic), 이소택틱(isotactic) 등), 프로필렌 공중합체 등을 포함할 수 있다.

[0045] 한 특정 실시양태에서, 중합체는 프로필렌 중합체, 예컨대 호모폴리프로필렌 또는 프로필렌의 공중합체이다. 프로필렌 중합체는, 예를 들어 실질적인 이소택틱 폴리프로필렌 단일중합체 또는 다른 단량체를 약 10 중량% 이하 함유하는, 즉 프로필렌을 약 90 중량% 이상 함유하는 공중합체로부터 형성될 수 있다. 이러한 단일중합체는 약 160℃ 내지 약 170℃의 용점을 가질 수 있다.

[0046] 또 다른 실시양태에서, 폴리오레핀은 에틸렌 또는 프로필렌과 또 다른 α -올레핀, 예컨대 C_3 - C_{20} α -올레핀 또는 C_3 - C_{12} α -올레핀의 공중합체일 수 있다. 적합한 α -올레핀의 구체적인 예는 1-부텐; 3-메틸-1-부텐; 3,3-디메틸-1-부텐; 1-펜텐; 하나 이상의 메틸, 에틸 또는 프로필 치환기를 갖는 1-펜텐; 하나 이상의 메틸, 에틸 또는 프로필 치환기를 갖는 1-헥센; 하나 이상의 메틸, 에틸 또는 프로필 치환기를 갖는 1-헵텐; 하나 이상의 메틸, 에틸 또는 프로필 치환기를 갖는 1-옥텐; 하나 이상의 메틸, 에틸 또는 프로필 치환기를 갖는 1-노넨; 에틸, 메틸 또는 디메틸-치환된 1-데센; 1-도데센; 및 스티렌을 포함한다. 특히 바람직한 α -올레핀 공단량체는 1-부텐, 1-헥센 및 1-옥텐이다. 이러한 공중합체의 에틸렌 또는 프로필렌 함량은 약 60 몰% 내지 약 99 몰%, 일부 실시양태에서는 약 80 몰% 내지 약 98.5 몰%, 또한 일부 실시양태에서는 약 87 몰% 내지 약 97.5 몰%일 수

있다. α -올레핀 함량은 또한 약 1 몰% 내지 약 40 몰%, 일부 실시양태에서는 약 1.5 몰% 내지 약 15 몰%, 또한 일부 실시양태에서는 약 2.5 몰% 내지 약 13 몰%의 범위일 수 있다.

[0047] 본 발명에서 사용되는 올레핀 공중합체의 예는 미국 텍사스주 휴스턴에 소재하는 엑손모바일 케미컬 캄파니 (ExxonMobil Chemical Company)로부터 엑색트(EXACT)TM라는 상품명으로 시판되는 에틸렌-기재 공중합체를 포함한다. 다른 적합한 에틸렌 공중합체는 미국 미시건주 미들랜드에 소재하는 다우 케미컬 캄파니(Dow Chemical Company)로부터 인게이지(ENGAGE)TM, 어피니티(AFFINITY)TM, 다우렉스(DOWLEX)TM (LLDPE) 및 아테인(ATTANE)TM (ULDPE)이라는 상품명으로 시판되고 있다. 다른 적합한 에틸렌 중합체는 미국 특허 4,937,299 (Ewen et al.); 5,218,071 (Tsutsui et al.); 5,272,236 (Lai, et al.); 및 5,278,272 (Lai, et al.)에 개시되어 있으며, 이들 특허는 모든 목적을 위해 그 전문이 본원에 참조로 포함된다. 적합한 프로필렌 공중합체는 또한 미국 텍사스주 휴스턴에 소재하는 엑손모바일 케미컬 캄파니로부터 비스타맥스(VISTAMAXX)TM라는 상품명으로; 벨기에 펠루이에 소재하는 아토피나 케미컬즈(Atofina Chemicals)로부터 피나(FINA)TM (예를 들어, 8573)라는 상품명으로; 미즈 이 페트로케미컬 인더스트리즈(Mitsui Petrochemical Industries)로부터 타프머(TAFMER)TM라는 상품명으로; 또한 미국 미시건주 미들랜드에 소재하는 다우 케미컬 캄파니로부터 베르시파이(VERSIFY)TM라는 상품명으로 시판되고 있다. 적합한 프로필렌 중합체의 다른 예는 미국 특허 6,500,563 (Datta, et al.); 5,539,056 (Yang, et al.); 및 5,596,052 (Resconi, et al.)에 개시되어 있으며, 이들 특허는 모든 목적을 위해 그 전문이 본원에 참조로 포함된다.

[0048] 임의의 다양한 공지된 기술이 일반적으로 올레핀 공중합체를 형성하기 위해 이용될 수 있다. 예를 들어, 올레핀 중합체를 자유 라디칼 또는 배위 촉매 (예를 들어, 지글러-나타(Ziegler-Natta))를 사용하여 형성할 수 있다. 바람직하게는, 올레핀 중합체를 메탈로센 촉매와 같은 단일활성점 배위 촉매로부터 형성한다. 이러한 촉매 시스템은, 공단량체가 분자 쇠 내에 랜덤하게 분포되고 상이한 분자량 분획들에 걸쳐 균일하게 분포된 에틸렌 공중합체를 생성한다. 메탈로센-촉매화 폴리올레핀은, 예를 들어 미국 특허 5,571,619 (McAlpin et al.); 5,322,728 (Davis et al.); 5,472,775 (Objieski et al.); 5,272,236 (Lai et al.); 및 6,090,325 (Wheat, et al.)에 개시되어 있고, 이들 특허는 모든 목적을 위해 그 전문이 본원에 참조로 포함된다. 메탈로센 촉매의 예는 비스(n-부틸시클로펜타디에닐)티타늄 디클로라이드, 비스(n-부틸시클로펜타디에닐)지르코늄 디클로라이드, 비스(시클로펜타디에닐)스칸듐 클로라이드, 비스(인데닐)지르코늄 디클로라이드, 비스(메틸시클로펜타디에닐)티타늄 디클로라이드, 비스(메틸시클로펜타디에닐)지르코늄 디클로라이드, 코발토센, 시클로펜타디에닐티타늄 트리클로라이드, 페로센, 하프노센 디클로라이드, 이소프로필(시클로펜타디에닐, -1-플로우레닐)지르코늄 디클로라이드, 몰리브도센 디클로라이드, 니켈로센, 니오보센 디클로라이드, 루테노센, 티타노센 디클로라이드, 지르코노센 클로라이드 히드라이드, 지르코노센 디클로라이드 등을 포함한다. 메탈로센 촉매를 사용하여 제조된 중합체는 전형적으로 좁은 분자량 범위를 갖는다. 예를 들어, 메탈로센-촉매 중합체는 4 미만의 다분산 지수 (M_w/M_n), 조절된 단쇄 분지 분포, 및 조절된 이소택틱성을 가질 수 있다.

[0049] 사용 물질과 상관없이, 열가소성 조성물 중의 중합체 강인화 첨가제의 상대 백분율은 생성 조성물의 재생성에 유의하게 영향을 미치지 않으면서 바람직한 성질을 달성하도록 선택된다. 예를 들어, 강인화 첨가제는 전형적으로 조성물에 사용된 재생성 폴리에스테르의 중량을 기준으로, 열가소성 조성물에 약 1 중량% 내지 약 30 중량%, 일부 실시양태에서는 약 2 중량% 내지 약 25 중량%, 또한 일부 실시양태에서는 약 5 중량% 내지 약 20 중량%의 양으로 사용된다. 전체 열가소성 조성물 중의 강인화 첨가제의 농도는 또한 약 0.1 중량% 내지 약 30 중량%, 일부 실시양태에서는 약 0.5 중량% 내지 약 25 중량%, 또한 일부 실시양태에서는 약 1 중량% 내지 약 20 중량%를 구성할 수 있다.

[0050] C. 상간 개질제

[0051] 강인화 첨가제와 재생성 폴리에스테르 사이의 연결성 및 마찰 크기를 감소시켜서, 탈결합도 및 그의 균일성을 향상시키는 상간 개질제가 또한 열가소성 조성물에 사용될 수 있다. 이러한 방식으로, 공극은 조성물 전체에 걸쳐서 실질적으로 균질한 방식으로 분포될 수 있다. 개질제는 일반적으로 실온 (예를 들어, 25°C)에서 액체 또는 반고체 형태이므로, 비교적 낮은 점도를 가져 열가소성 조성물에 보다 용이하게 혼입되고 중합체 표면으로 용이하게 이동한다. 이와 관련해서, 상간 개질제의 동점도는 40°C에서 측정하였을 때, 전형적으로 약 0.7 내지 약 200 센티스토크 ("cs"), 일부 실시양태에서는 약 1 내지 약 100 cs, 또한 일부 실시양태에서는 약 1.5 내지 약 80 cs이다. 또한, 상간 개질제는 전형적으로 소수성이므로, 중합체 강인화 첨가제에 대하여 친화성을 가져 재생성 폴리에스테르와 강인화 첨가제 사이의 계면 장력을 변화시킨다. 폴리에스테르와 강인화 첨가제 사이의 계면에서의 물리적인 힘을 감소시킴으로써, 개질제의 저 점도, 소수성 특성이 폴리에스테르 매트릭스로부터의

탈결합을 촉진하는 데에 도움이 될 수 있는 것으로 생각된다. 본원에서 사용된 용어 "소수성"은 전형적으로 약 40° 이상, 또한 일부 경우에는 약 60° 이상의 공기 중 물의 접촉각을 갖는 물질을 지칭하는 것이다. 이와 달리, 용어 "친수성"은 전형적으로 약 40° 미만의 공기 중 물의 접촉각을 갖는 물질을 지칭하는 것이다. 접촉각을 측정하는 한 적합한 테스트는 ASTM D5725-99 (2008)이다.

[0052] 적합한 소수성, 저 점도 상간 개질제는, 예를 들어 실리콘, 실리콘-폴리에테르 공중합체, 지방족 폴리에스테르, 방향족 폴리에스테르, 알킬렌 글리콜 (예를 들어, 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 테트라에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜, 폴리부틸렌 글리콜 등), 알칸 디올 (예를 들어, 1,3-프로판디올, 2,2-디메틸-1,3-프로판디올, 1,3-부탄디올, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 2,2,4-트리메틸-1,6 헥산디올, 1,3-시클로헥산디메탄올, 1,4-시클로헥산디메탄올, 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-시클로부탄디올 등), 아민 옥시드 (예를 들어, 옥틸디메틸아민 옥시드), 지방산 에스테르 등을 포함할 수 있다. 특히 적합한 한 상간 개질제는 폴리에테르 폴리올, 예컨대 바스프 코포레이션(BASF Corp.)으로부터 플루리올(PLURIOL)® WI라는 상표명으로 시판되는 것이다. 또 다른 적합한 개질제는 부분 재생성 에스테르, 예컨대 홀스타(Hallstar)로부터 홀그린(HALLGREEN)® IM이라는 상표명으로 시판되는 것이다.

[0053] 실제 양이 달라질 수도 있지만, 상간 개질제는 조성물에 사용된 재생성 폴리에스테르의 중량을 기준으로, 전형적으로 열가소성 조성물에 약 0.1 중량% 내지 약 20 중량%, 일부 실시양태에서는 약 0.5 중량% 내지 약 15 중량%, 또한 일부 실시양태에서는 약 1 중량% 내지 약 10 중량%의 양으로 사용된다. 전체 열가소성 조성물 중의 상간 개질제의 농도는 또한 약 0.05 중량% 내지 약 20 중량%, 일부 실시양태에서는 약 0.1 중량% 내지 약 15 중량%, 또한 일부 실시양태에서는 약 0.5 중량% 내지 약 10 중량%를 구성할 수 있다.

[0054] 상기에 언급된 양으로 사용될 경우에, 상간 개질제는 중합체의 계면 표면으로의 용이한 이동을 가능하게 하고 열가소성 조성물의 전반적인 용융 성질을 방해하지 않으면서 탈결합을 촉진하는 특징을 갖는다. 예를 들어, 상간 개질제는 전형적으로 유리 전이 온도의 강하에 의해 중합체에 대하여 가소화 효과를 미치지 않는다. 이와 달리, 본 발명의 발명자들은 열가소성 조성물의 유리 전이 온도가 초기 재생성 폴리에스테르와 실질적으로 동일할 수 있음을 발견하였다. 이와 관련해서, 조성물의 유리 온도 대 폴리에스테르의 유리 온도의 비율은 전형적으로 약 0.7 내지 약 1.3, 일부 실시양태에서는 약 0.8 내지 약 1.2, 또한 일부 실시양태에서는 약 0.9 내지 약 1.1이다. 열가소성 조성물은, 예를 들어 약 35℃ 내지 약 80℃, 일부 실시양태에서는 약 40℃ 내지 약 80℃, 또한 일부 실시양태에서는 약 50℃ 내지 약 65℃의 유리 전이 온도를 가질 수 있다. 열가소성 조성물의 용융 유량은 또한 재생성 폴리에스테르의 용융 유량과 유사할 수 있다. 예를 들어, 조성물의 용융 유량 (건량 기준)은 약 0.1 내지 약 70 그램/10분, 일부 실시양태에서는 약 0.5 내지 약 50 그램/10분, 또한 일부 실시양태에서는 약 5 내지 약 25 그램/10분일 수 있고, 이는 2160 그램의 하중하에 190℃의 온도에서 측정된 것이다.

[0055] D. 상용화제

[0056] 상기에서 나타낸 바와 같이, 중합체 강인화 첨가제는 일반적으로 재생성 폴리에스테르의 용해도 파라미터에 비교적 근접한 용해도 파라미터를 갖는 것으로 선택된다. 이는 특히 상의 상용성을 향상시키고 연속상 내에서의 불연속 도메인의 전체 분포를 개선할 수 있다. 그럼에도 불구하고, 특정 실시양태에서, 재생성 폴리에스테르와 중합체 강인화 첨가제 사이의 상용성을 더욱 향상시키기 위해 상용화제가 임의로 사용될 수 있다. 이는 중합체 강인화 첨가제가 극성 잔기, 예컨대 폴리우레탄, 아크릴 수지 등을 가질 경우에 특히 바람직할 수 있다. 상용화제는, 사용될 경우에, 전형적으로 열가소성 조성물의 약 0.5 중량% 내지 약 20 중량%, 일부 실시양태에서는 약 1 중량% 내지 약 15 중량%, 또한 일부 실시양태에서는 약 1.5 중량% 내지 약 10 중량%를 구성한다. 적합한 상용화제의 한 예는 관능화된 폴리올레핀이다. 극성 성분은, 예를 들어 하나 이상의 관능기에 의해 제공될 수 있고, 비-극성 성분은 올레핀에 의해 제공될 수 있다. 상용화제의 올레핀 성분은 일반적으로 상기에 기재된 바와 같은 올레핀 단량체로부터 유래된 임의의 선형 또는 분지형 α-올레핀 단량체, 올리고머, 또는 중합체 (공중합체 포함)로부터 형성될 수 있다.

[0057] 상용화제의 관능기는 분자에 극성 세그먼트를 제공하는 임의의 기일 수 있다. 특히 적합한 관능기는 말레산 무수물, 말레산, 푸마르산, 말레이미드, 말레산 히드라이드, 말레산 무수물과 디아민의 반응 생성물, 메틸나딘산 무수물, 디클로로말레산 무수물, 말레산 아마이드 등이다. 말레산 무수물 개질된 폴리올레핀이 본 발명에서 사용하기에 특히 적합하다. 이러한 개질된 폴리올레핀은 전형적으로 말레산 무수물을 중합체 백본(backbone) 물질 상에 그래프팅함으로써 형성된다. 이러한 말레에이트화된 폴리올레핀은 이. 아이. 듀폰 드 네무어 앤드 캄파니(E. I. du Pont de Nemours and Company)로부터 푸사본드(Fusabond)®라는 상품명으로 시판되는 것, 예컨대 P 시리즈 (화학적으로 개질된 폴리프로필렌), E 시리즈 (화학적으로 개질된 폴리에틸렌), C 시리즈 (화학적으로

개질된 에틸렌 비닐 아세테이트), A 시리즈 (화학적으로 개질된 에틸렌 아크릴레이트 공중합체 또는 삼원공중합체), 또는 N 시리즈 (화학적으로 개질된 에틸렌-프로필렌, 에틸렌-프로필렌 디엔 단량체 ("EPDM") 또는 에틸렌-옥텐)이다. 별법으로, 말레이이트화된 폴리올레핀은 또한 켐투라 코퍼레이션(Chemtura Corp.)으로부터 폴리본드(Polybond)®라는 상품명으로, 또한 이스트만 케미컬 캄파니(Eastman Chemical Company)로부터 이스트만 G 시리즈라는 상품명으로 시판되고 있다.

[0058] 특정 실시양태에서, 상용화제는 또한 반응성일 수 있다. 이러한 반응성 상용화제의 한 예는 평균적으로, 분자당 2개 이상의 옥시란 고리를 함유하는 폴리에폭시드 개질제이다. 이론에 구애됨이 없이, 이러한 폴리에폭시드 분자는 특정 조건하에서 재생성 폴리에스테르의 반응을 유도함으로써, 유리 전이 온도를 유의하게 낮추지 않으면서 그의 용융 강도를 개선할 수 있는 것으로 생각된다. 반응은 쇠 연장, 측쇄 분지화, 그래프팅, 공중합체 형성 등을 포함할 수 있다. 예를 들어, 쇠 연장은 다양한 반응 경로를 통해 발생할 수 있다. 예를 들어, 개질제는 재생성 폴리에스테르의 카르복실 말단기를 통한 (에스테르화) 또는 히드록실 기를 통한 (에테르화) 친핵성 개환 반응을 가능하게 할 수 있다. 옥사졸린 부반응이 또한 발생하여 에스테르아미드 잔기를 형성할 수 있다. 이러한 반응을 통해, 재생성 폴리에스테르의 분자량이 증가하여 용융 가공 동안에 종종 관찰되는 열화에 대응할 수 있다. 상기에 기재된 바와 같이 재생성 폴리에스테르와의 반응을 유도하는 것이 바람직하지만, 본 발명의 발명자들은 이러한 반응이 너무 과도하면 폴리에스테르 백본 간의 가교가 유도될 수 있음을 발견하였다. 이러한 가교가 상당히 진행되도록 둔다면, 생성 중합체 블렌드는 취약해질 수 있고 바람직한 강도 및 연신 성질을 갖는 섬유로 형성하기가 어려울 수 있다.

[0059] 이와 관련해서, 본 발명의 발명자들은 "에폭시 당량"으로 정량화될 수 있는, 비교적 낮은 에폭시 관능도를 갖는 폴리에폭시드 개질제가 특히 효과적임을 발견하였다. 에폭시 당량은 에폭시 기 한 분자를 함유하는 수지의 양을 반영하고, 개질제의 수평균 분자량을 분자내 에폭시 기의 개수로 나누어 계산할 수 있다. 본 발명의 폴리에폭시드 개질제는 전형적으로 약 7,500 내지 약 250,000 그램/몰, 일부 실시양태에서는 약 15,000 내지 약 150,000 그램/몰, 또한 일부 실시양태에서는 약 20,000 내지 100,000 그램/몰의 수평균 분자량을 가지며, 다분산 지수는 전형적으로 2.5 내지 7의 범위를 갖는다. 폴리에폭시드 개질제는 50개 미만, 일부 실시양태에서는 5 내지 45개, 또한 일부 실시양태에서는 15 내지 40개의 에폭시 기를 함유할 수 있다. 결국, 에폭시 당량은 약 15,000 그램/몰 미만, 일부 실시양태에서는 약 200 내지 약 10,000 그램/몰, 또한 일부 실시양태에서는 약 500 내지 약 7,000 그램/몰일 수 있다.

[0060] 폴리에폭시드는 말단 에폭시 기, 골격 옥시란 단위, 및/또는 펜던트(pendent) 에폭시 기를 함유하는 선형 또는 분지형의, 단일중합체 또는 공중합체 (예를 들어, 랜덤, 그래프트, 블록 등)일 수 있다. 이러한 폴리에폭시드를 형성하는 데에 사용되는 단량체는 다양할 수 있다. 한 특정 실시양태에서, 예를 들어, 폴리에폭시드 개질제는 하나 이상의 에폭시-관능성 (메트)아크릴 단량체 성분을 함유한다. 본원에서 사용된 용어 "(메트)아크릴"은 아크릴 및 메타크릴 단량체 뿐만 아니라, 이들의 염 또는 에스테르, 예컨대 아크릴레이트 및 메타크릴레이트 단량체를 포함한다. 예를 들어, 적합한 에폭시-관능성 (메트)아크릴 단량체는 1,2-에폭시 기를 함유하는 것, 예컨대 글리시딜 아크릴레이트 및 글리시딜 메타크릴레이트를 포함할 수 있으나, 이들로 제한되지는 않는다. 다른 적합한 에폭시-관능성 단량체는 알릴 글리시딜 에테르, 글리시딜 에타크릴레이트, 및 글리시딜 이토코네이트를 포함한다.

[0061] 폴리에폭시드는 상기에서 나타난 바와 같이, 전형적으로 비교적 높은 분자량을 가지므로, 재생성 폴리에스테르의 쇠 연장을 초래할 뿐만 아니라, 바람직한 블렌드 형태를 달성하는 데에 도움이 될 수 있다. 따라서, 중합체의 그에 따른 용융 유량은 전형적으로 약 10 내지 약 200 그램/10분, 일부 실시양태에서는 약 40 내지 약 150 그램/10분, 또한 일부 실시양태에서는 약 60 내지 약 120 그램/10분의 범위 내에 있고, 이는 2160 그램의 하중 하에 190℃의 온도에서 측정된 것이다.

[0062] 필요에 따라, 바람직한 분자량을 달성하는 데에 도움이 되기 위해 추가의 단량체가 또한 폴리에폭시드에 사용될 수 있다. 이러한 단량체는 다양할 수 있고, 예를 들어 에스테르 단량체, (메트)아크릴 단량체, 올레핀 단량체, 아미드 단량체 등을 포함한다. 예를 들어, 한 특정 실시양태에서, 폴리에폭시드 개질제는 하나 이상의 선형 또는 분지형 α-올레핀 단량체, 예컨대 2 내지 20개의 탄소 원자, 바람직하게는 2 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 것을 포함한다. 구체적인 예는 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐; 3-메틸-1-부텐; 3,3-디메틸-1-부텐; 1-펜텐; 하나 이상의 메틸, 에틸 또는 프로필 치환기를 갖는 1-펜텐; 하나 이상의 메틸, 에틸 또는 프로필 치환기를 갖는 1-헥센; 하나 이상의 메틸, 에틸 또는 프로필 치환기를 갖는 1-헵텐; 하나 이상의 메틸, 에틸 또는 프로필 치환기를 갖는 1-옥텐; 하나 이상의 메틸, 에틸 또는 프로필 치환기를 갖는 1-노넨; 에틸, 메틸 또는 디메틸-치환된

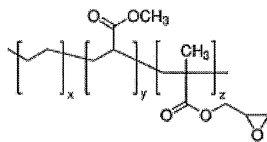
1-데센; 1-도데센; 및 스티렌을 포함한다. 특히 바람직한 α -올레핀 공단량체는 에틸렌 및 프로필렌이다.

[0063]

또 다른 적합한 단량체는 에폭시-관능성이 아닌 (메트)아크릴 단량체를 포함할 수 있다. 이러한 (메트)아크릴 단량체의 예는 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, n-프로필 아크릴레이트, i-프로필 아크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트, s-부틸 아크릴레이트, i-부틸 아크릴레이트, t-부틸 아크릴레이트, n-아밀 아크릴레이트, i-아밀 아크릴레이트, 이소보르닐 아크릴레이트, n-헥실 아크릴레이트, 2-에틸부틸 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, n-옥틸 아크릴레이트, n-데실 아크릴레이트, 메틸시클로헥실 아크릴레이트, 시클로헥틸 아크릴레이트, 시클로헥실 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 2-히드록시에틸 메타크릴레이트, n-프로필 메타크릴레이트, n-부틸 메타크릴레이트, i-프로필 메타크릴레이트, i-부틸 메타크릴레이트, n-아밀 메타크릴레이트, n-헥실 메타크릴레이트, i-아밀 메타크릴레이트, s-부틸-메타크릴레이트, t-부틸 메타크릴레이트, 2-에틸부틸 메타크릴레이트, 메틸시클로헥실 메타크릴레이트, 신나밀 메타크릴레이트, 크로틸 메타크릴레이트, 시클로헥실 메타크릴레이트, 시클로헥틸 메타크릴레이트, 2-에폭시에틸 메타크릴레이트, 이소보르닐 메타크릴레이트 등 뿐만 아니라, 이들의 조합을 포함할 수 있다.

[0064]

본 발명의 특히 바람직한 한 실시양태에서, 폴리에폭시드 개질제는 에폭시-관능성 (메트)아크릴 단량체 성분, α -올레핀 단량체 성분, 및 비-에폭시 관능성 (메트)아크릴 단량체 성분으로부터 형성된 삼원공중합체이다. 예를 들어, 폴리에폭시드 개질제는 하기 구조를 갖는 폴리(에틸렌-코-메틸아크릴레이트-코-글리시딜 메타크릴레이트)일 수 있다:



[0065]

식 중, x, y, 및 z는 1 이상이다.

[0066]

[0067]

에폭시 관능성 단량체는 다양한 공지된 기술을 사용하여 중합체로 형성될 수 있다. 예를 들어, 극성 관능기를 함유하는 단량체를 중합체 백본 상에 그래프팅시켜 그래프트 공중합체를 형성할 수 있다. 이러한 그래프팅 기술은 당업계에 널리 공지되어 있고, 예를 들어 모든 목적을 위해 그 전문이 본원에 참조로 포함되는 미국 특허 5,179,164에 개시되어 있다. 다른 실시양태에서, 에폭시 관능기를 함유하는 단량체는 공지된 자유 라디칼 중합 기술, 예컨대 고압 반응, 지글러-나타 촉매 반응 계, 단일활성점 촉매 (예를 들어, 메탈로센) 반응 계 등을 사용하여, 단량체와 공중합되어 블록 또는 랜덤 공중합체를 형성할 수 있다.

[0068]

단량체 성분(들)의 상대 비율은 에폭시-반응성과 용융 유량 사이의 균형을 달성하도록 선택될 수 있다. 보다 구체적으로, 높은 에폭시 단량체 함량은 재생성 폴리에스테르와의 양호한 반응성을 초래할 수 있지만, 너무 높은 함량은 용융 유량을 폴리에폭시드 개질제가 중합체 블렌드의 용융 강도에 악영향을 미칠 정도로 감소시킬 수 있다. 따라서, 대부분의 실시양태에서, 에폭시-관능성 (메트)아크릴 단량체(들)는 공중합체의 약 1 중량% 내지 약 25 중량%, 일부 실시양태에서는 약 2 중량% 내지 약 20 중량%, 또한 일부 실시양태에서는 약 4 중량% 내지 약 15 중량%를 구성한다. α -올레핀 단량체(들)는 마찬가지로 공중합체의 약 55 중량% 내지 약 95 중량%, 일부 실시양태에서는 약 60 중량% 내지 약 90 중량%, 또한 일부 실시양태에서는 약 65 중량% 내지 약 85 중량%를 구성할 수 있다. 다른 단량체 성분 (예를 들어, 비-에폭시 관능성 (메트)아크릴 단량체)은, 사용될 경우에, 공중합체의 약 5 중량% 내지 약 35 중량%, 일부 실시양태에서는 약 8 중량% 내지 약 30 중량%, 또한 일부 실시양태에서는 약 10 중량% 내지 약 25 중량%를 구성할 수 있다. 본 발명에서 사용가능한 적합한 폴리에폭시드 개질제의 한 구체적인 예는 아르케마(Arkema)로부터 로타더(LOTADER)® AX8950 또는 AX8900이라는 상품명으로 시판되는 것이다. 예를 들어, 로타더® AX8950은 70 내지 100 g/10분의 용융 유량을 가지며 7 중량% 내지 11 중량%의 글리시딜 메타크릴레이트 단량체 함량, 13 중량% 내지 17 중량%의 메틸 아크릴레이트 단량체 함량, 및 72 중량% 내지 80 중량%의 에틸렌 단량체 함량을 갖는다.

[0069]

폴리에폭시드 개질제를 형성하는 데에 사용되는 단량체의 유형 및 상대 함량을 조절하는 것 이외에도, 전체 중량%를 또한 조절하여 바람직한 이점을 달성할 수 있다. 예를 들어, 개질 수준이 너무 낮으면, 바람직한 용융 강도 및 기계적 성질의 증가가 달성되지 않을 수 있다. 그러나, 본 발명의 발명자들은 또한, 개질 수준이 너무 높으면, 강력한 분자 상호작용 (예를 들어, 가교) 및 에폭시 관능기에 의한 물리적 네트워크의 형성으로 인해 섬유 형성이 제한될 수 있음을 발견하였다. 따라서, 폴리에폭시드 개질제는 조성물에 사용된 재생성 폴리에스테르의 중량을 기준으로, 전형적으로 약 0.05 중량% 내지 약 10 중량%, 일부 실시양태에서는 약 0.1 중량% 내지

약 8 중량%, 일부 실시양태에서는 약 0.5 중량% 내지 약 5 중량%, 또한 일부 실시양태에서는 약 1 중량% 내지 약 3 중량%의 양으로 사용된다. 폴리에폭시드 개질제는 또한 조성물의 총 중량을 기준으로, 약 0.05 중량% 내지 약 10 중량%, 일부 실시양태에서는 약 0.05 중량% 내지 약 8 중량%, 일부 실시양태에서는 약 0.1 중량% 내지 약 5 중량%, 또한 일부 실시양태에서는 약 0.5 중량% 내지 약 3 중량%를 구성할 수 있다.

[0070] 폴리에폭시드 이외에도, 다른 반응성 상용화제, 예컨대 옥사졸린-관능화된 중합체, 시아나이드-관능화된 중합체 등이 또한 본 발명에서 사용될 수 있다. 이러한 반응성 상용화제는, 사용될 경우에, 폴리에폭시드 개질제에 대하여 상기에서 언급한 농도 내에서 사용될 수 있다. 한 특정 실시양태에서, 옥사졸린 고리-함유 단량체로 그래프팅된 폴리올레핀인 옥사졸린-그래프팅된 폴리올레핀이 사용될 수 있다. 옥사졸린은 2-옥사졸린, 예컨대 2-비닐-2-옥사졸린 (예를 들어, 2-이소프로페닐-2-옥사졸린), 2-지방-알킬-2-옥사졸린 (예를 들어, 올레산, 리놀레산, 팔미톨레산, 가돌레산, 에루신산 및/또는 아라키돈산의 에탄올아미드로부터 수득가능한 것) 및 이들의 조합을 포함할 수 있다. 또 다른 실시양태에서, 옥사졸린은, 예를 들어 리시놀옥사졸린 말레이네이트, 운테실-2-옥사졸린, 소야-2-옥사졸린, 리시누스-2-옥사졸린 및 이들의 조합으로부터 선택될 수 있다. 또 다른 실시양태에서, 옥사졸린은 2-이소프로페닐-2-옥사졸린, 2-이소프로페닐-4,4-디메틸-2-옥사졸린 및 이들의 조합으로부터 선택된다.

[0071] E. 기타 성분

[0072] 본 발명의 한 유익한 측면은 다양한 통상의 첨가제, 예컨대 발포제 (예를 들어, 클로로플루오로카본, 히드로클로로플루오로카본, 탄화수소, 이산화탄소 등) 및 가소제 (예를 들어, 고체 또는 반고체 폴리에틸렌 글리콜)를 필요로 하지 않으면서 양호한 기계적 성질이 제공될 수 있다는 점이다. 실제로, 열가소성 조성물은 실질적으로 발포제 및/또는 가소제가 존재하지 않을 수 있다. 예를 들어, 발포제 및/또는 가소제는 열가소성 조성물의 약 1 중량% 이하, 일부 실시양태에서는 약 0.5 중량% 이하, 또한 일부 실시양태에서는 약 0.001 중량% 내지 약 0.2 중량%의 양으로 존재할 수 있다. 또한, 하기에 더욱 상세히 기재된 바와 같이 그의 응력 백화 성질 때문에, 생성 조성물은 통상의 안료, 예컨대 이산화티타늄을 필요로 하지 않으면서 불투명한 색상 (예를 들어, 백색)을 달성할 수 있다. 특정 실시양태에서, 안료는, 예를 들어 열가소성 조성물의 약 1 중량% 이하, 일부 실시양태에서는 약 0.5 중량% 이하, 또한 일부 실시양태에서는 약 0.001 중량% 내지 약 0.2 중량%의 양으로 존재할 수 있다. 물론, 매우 다양한 성분이 다양한 이유로 조성물에 사용될 수 있다. 예를 들어, 사용가능한 물질은 촉매, 산화방지제, 안정화제, 계면활성제, 왁스, 고체 용매, 충전제, 기백제 (예를 들어, 탄산칼슘 등), 미립자, 및 열가소성 조성물의 가공성을 향상시키기 위해 첨가되는 기타 물질을 비제한적으로 포함한다.

[0073] II. 블렌딩

[0074] 열가소성 조성물의 성분들은 다양한 공지된 기술을 사용하여 함께 블렌딩될 수 있다. 한 실시양태에서, 예를 들어, 성분들을 개별적으로 또는 조합하여 공급할 수 있다. 예를 들어, 성분들을 우선 함께 건식 혼합하여 본질적으로 균질한 건조 혼합물을 형성할 수 있고, 이들을 또한 물질을 분산가능하게 블렌딩하는 용융 가공 장치에 동시에 또는 순차적으로 공급할 수 있다. 배치식 및/또는 연속식 용융 가공 기술이 이용될 수 있다. 예를 들어, 혼합기/혼련기, 뱅버리(Banbury) 혼합기, 파렐(Farrel) 연속식 혼합기, 단축 압출기, 이축 압출기, 롤밀 등을 이용하여 물질을 블렌딩하고 용융 가공할 수 있다. 특히 적합한 용융 가공 장치는 동방향 회전 이축 압출기 (예를 들어, 미국 뉴저지주 램세이에 소재하는 워너 앤드 플라이더러 코포레이션(Werner & Pfleiderer Corporation)으로부터 입수가 가능한 ZSK-30 압출기 또는 영국 스톤에 소재하는 써모 일렉트론 코포레이션(Thermo Electron Corp.)으로부터 입수가 가능한 써모 프리즘™ 유에스에이랩 16(Thermo Prism™ USALAB 16) 압출기)일 수 있다. 이러한 압출기는 공급구 및 배출구를 포함할 수 있고 고 강도의 분배 및 분산 혼합을 제공한다. 예를 들어, 성분들은 이축 압출기의 동일하거나 상이한 공급구에 공급되고 용융 블렌딩되어 실질적으로 균질한 용융 혼합물을 형성할 수 있다. 필요에 따라, 다른 첨가제가 또한 중합체 용융물에 주입되고/거나 압출기의 길이를 따라 상이한 지점에서 별도로 압출기에 공급될 수 있다.

[0075] 선택된 특정 가공 기술에 상관없이, 생성된 용융 블렌딩 물질은 전형적으로 약 0.05 μm 내지 약 30 μm , 일부 실시양태에서는 약 0.1 μm 내지 약 25 μm , 일부 실시양태에서는 약 0.5 μm 내지 약 20 μm , 또한 일부 실시양태에서는 약 1 μm 내지 약 10 μm 의 도메인 축 치수 (예를 들어, 길이)를 갖는 강인화 첨가제의 도메인을 함유한다. 폴리에폭시드 개질제가 사용될 경우에는, 이 또한 연속적 폴리에스테르 매트릭스 전체에 걸쳐서 분포된 불연속 도메인의 형태일 수 있다. 이러한 "2차" 도메인은 다양한 형상, 예컨대 타원형, 구형, 원통형 등을 가질 수 있다. 그러나, 형상과 상관없이, 각 2차 도메인의 크기는 블렌딩 후에 재생성 폴리에스테르와의 반응을 위한 증가한 표면적을 제공하기 위해 작다. 예를 들어, 2차 도메인의 크기 (예를 들어, 길이)는 전형적으로 약 10 내

지 약 1000 나노미터, 일부 실시양태에서는 약 20 내지 약 800 나노미터, 일부 실시양태에서는 약 40 내지 약 600 나노미터, 또한 일부 실시양태에서는 약 50 내지 약 400 나노미터의 범위이다. 상기에서 언급한 바와 같이, 강인화 첨가제 또한 조성물의 "주" 도메인이라 간주되는 불연속 도메인을 폴리에스테르 매트릭스 내에 형성한다. 물론, 도메인이 폴리에폭시드, 강인화 첨가제, 및/또는 블렌드의 기타 성분의 조합에 의해 형성될 수도 있음을 알아야 한다.

[0076] 전단/압력 및 가열 정도는 충분한 분산을 보장하나, 불연속 도메인의 크기를 불리하게 감소시켜 바람직한 인성 및 연신율을 달성할 수 없을 정도로 높지 않도록 조절될 수 있다. 예를 들어, 블렌딩은 전형적으로 약 180℃ 내지 약 260℃, 일부 실시양태에서는 약 185℃ 내지 약 250℃, 또한 일부 실시양태에서는 약 190℃ 내지 약 240℃의 온도에서 발생한다. 또한, 용융 가공 동안의 겔보기 전단 속도는 약 10초^{-1} 내지 약 3000초^{-1} , 일부 실시양태에서는 약 50초^{-1} 내지 약 2000초^{-1} , 또한 일부 실시양태에서는 약 100초^{-1} 내지 약 1200초^{-1} 의 범위일 수 있다. 겔보기 전단 속도는 $4Q/\pi R^3$ 에 해당되고, 여기서 Q는 중합체 용융물의 부피 유량 (m^3/s)이고, R은 용융된 중합체가 유동하는 모세관 (예를 들어, 압출기 다이)의 반경 (m)이다. 물론, 목적하는 균질도를 달성하기 위해 처리 속도에 반비례하는, 용융 가공 동안의 체류 시간과 같은 다른 변수가 또한 조절될 수 있다.

[0077] 바람직한 전단 조건 (예를 들어, 속도, 체류 시간, 전단 속도, 용융 가공 온도 등)을 달성하기 위해, 압출기 스크류(들)의 속도가 특정 범위에서 선택될 수 있다. 일반적으로, 스크류 속도가 증가함에 따라 시스템으로의 부가적인 기계적 에너지 투입으로 인해 생성물 온도의 상승이 관찰된다. 예를 들어, 스크류 속도는 약 50 내지 약 300회의 회전/분 (" rpm "), 일부 실시양태에서는 약 70 내지 약 500 rpm, 또한 일부 실시양태에서는 약 100 내지 약 300 rpm의 범위일 수 있다. 이는 생성 도메인의 크기에 악영향을 미치지 않으면서 강인화 첨가제를 분산시킬 정도로 충분히 높은 온도를 초래할 수 있다. 용융 전단 속도, 및 그에 따른 중합체의 분산도는 또한 압출기의 혼합 구역 내의 하나 이상의 분배 및/또는 분산 혼합 요소의 사용을 통해 증가할 수 있다. 단축 압출기에 적합한 분배 혼합기는, 예를 들어 색슨(Saxon), 둘마지(Dulmage), 캐비티 트랜스퍼(Cavity Transfer) 혼합기 등을 포함할 수 있다. 또한, 적합한 분산 혼합기는 블리스터 링(Blister ring), 리로이(Leroy)/매독(Maddock), CRD 혼합기 등을 포함할 수 있다. 당업계에 널리 공지된 바와 같이, 혼합은 중합체 용융물의 폴딩(folding) 및 재배향을 초래하는 배럴(barrel) 내 핀(pin), 예컨대 부스(Buss) 혼련 압출기, 캐비티 트랜스퍼 혼합기, 및 볼텍스 인터메싱 핀(Vortex Intermeshing Pin; VIP) 혼합기에 사용되는 것들의 사용에 의해 추가로 개선될 수 있다.

[0078] III. 섬유 형성

[0079] 단일성분 및 다성분을 비롯하여, 블렌딩된 열가소성 조성물로부터 형성된 섬유는 일반적으로 임의의 바람직한 구성 (예를 들어, 시쓰-코어형 구성, 병렬형 구성, 세그먼트화 파이형 구성, 해중도형 구성 등)을 가질 수 있다. 일부 실시양태에서, 섬유는 강도 및 다른 기계적 성질을 추가로 향상시키기 위해 1종 이상의 추가 중합체를 성분 (예를 들어, 2성분) 또는 구성요소 (예를 들어, 2구성요소)로서 함유할 수 있다. 예를 들어, 열가소성 조성물은 시쓰/코어형 2성분 섬유의 시쓰 성분을 형성할 수 있고, 한편 추가 중합체는 코어 성분을 형성할 수 있거나, 또는 그 반대도 가능하다. 추가 중합체는, 일반적으로 재생성이라 간주되지 않는 열가소성 중합체, 예컨대 폴리올레핀, 예를 들어 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리부틸렌 등; 폴리테트라플루오로에틸렌; 폴리비닐 아세테이트; 폴리비닐 클로라이드 아세테이트; 폴리비닐 부티랄; 아크릴 수지, 예를 들어 폴리아크릴레이트, 폴리메틸아크릴레이트, 폴리메틸메타크릴레이트 등; 폴리아미드, 예를 들어 나일론; 폴리비닐 클로라이드; 폴리비닐리덴 클로라이드; 폴리스티렌; 폴리비닐 알콜; 및 폴리우레탄일 수 있다. 그러나, 추가 중합체가 재생성인 것이 보다 바람직하다.

[0080] 본 발명에 따라 섬유를 형성하는 데에 임의의 다양한 공정이 이용될 수 있다. 예를 들어, 상기에 기재된 열가소성 조성물을 방사구금을 통해 압출시키고 켄칭시킨다. 도 1을 참조하면, 예를 들어, 섬유를 형성하는 방법의 한 실시양태가 보다 상세히 도시되어 있다. 이러한 특정 실시양태에서, 본 발명의 열가소성 조성물은 호퍼(hopper; 14)로부터 압출기(12)에 공급될 수 있다. 블렌드는 임의의 통상의 기술을 사용하여 호퍼(14)에 제공될 수 있다. 어느 경우이든지, 블렌드가 재생성 폴리에스테르의 가수분해 열화를 최소화하는 낮은 수분 함량, 예컨대 약 300 백만분율 (" ppm ") 이하, 일부 실시양태에서는 약 200 ppm 이하, 일부 실시양태에서는 약 1 내지 약 100 ppm의 수분 함량을 갖는 것이 일반적으로 바람직하다. 이러한 수분 함량은, 예컨대 약 50℃ 내지 약 100℃, 또한 일부 실시양태에서는 약 70℃ 내지 약 80℃의 온도에서 건조시킴으로써 달성가능하다.

[0081] 압출기(12)는 용융된 중합체를 압출시키는 충분한 온도로 가열된다. 그 후에, 압출된 조성물은 중합체 도관

(16)을 통해 방사구금 (18)으로 이동한다. 예를 들어, 방사구금 (18)은 차례대로 하나씩 적층된 복수 개의 플레이트를 갖고 중합체 성분들을 인도하기 위한 유로를 형성하도록 배열된 일정 패턴의 개구부를 갖는 방사팩 (spin pack)을 함유하는 하우징을 포함할 수 있다. 방사구금 (18)은 또한 한 줄 이상으로 배열된 개구부를 갖는다. 개구부는 중합체가 방사구금을 통해 압출될 때 하향 압출되는 필라멘트 커튼을 형성한다. 공정 (10)에서는 또한 방사구금 (18)으로부터 연장되는 섬유 커튼에 인접하게 위치한 켄칭 송풍기 (20)가 이용된다. 켄칭 공기 송풍기 (20)로부터의 공기는 방사구금 (18)으로부터 연장되는 섬유를 켄칭시킨다. 켄칭 공기는 도 1에 도시된 같이 섬유 커튼의 한 쪽에서 또는 섬유 커튼의 양쪽에서 전달될 수 있다.

[0082] 목적하는 길이를 갖는 섬유를 형성하기 위해, 켄칭된 섬유를 일반적으로, 예컨대 도 1에 도시된 섬유 연신 유닛 (22)을 사용하여 용융 연신시킨다. 중합체의 용융 방사에 사용되는 섬유 연신 유닛 또는 흡인기는 당업계에 널리 공지되어 있다. 본 발명의 공정에 사용하기에 적합한 섬유 연신 유닛은 미국 특허 3,802,817 및 3,423,255에 개시된 유형의 직선형 섬유 흡인기를 포함한다. 섬유 연신 유닛 (22)은 일반적으로 길쭉한 수직 통로를 포함하는데, 이 통로를 통해 섬유가 통로의 측면으로부터 들어와 통로를 통해 하향 유동하는 흡인 공기에 의해 연신된다. 가열기 또는 송풍기 (24)가 흡인 공기를 섬유 연신 유닛 (22)에 공급한다. 흡인 공기는 섬유 및 주위 공기를 섬유 연신 유닛 (22)을 통해 이동시킨다. 기체의 유동은 섬유를 연신시키거나 가늘게 만들어서 섬유를 형성하는 중합체의 분자 배향 또는 결정도를 증가시킨다. 섬유 연신 유닛을 이용할 경우에, "연신비"는 목적하는 섬유 길이를 달성하도록 선택될 수 있다. "연신비"는 연신 후의 섬유의 선속도 (예를 들어, 고데롤 (godet roll; 42) 또는 유공성 표면 (도시되지 않았음)의 선속도)를 압출 후 섬유의 선속도로 나눈 것이다. 예를 들어, 용융 연신 동안의 연신비를 하기와 같이 계산할 수 있다:

[0083] 연신비 = A/B

[0084] 여기서,

[0085] A는 용융 연신 후의 섬유의 선속도 (예를 들어, 고데 속도)로서, 직접 측정되고;

[0086] B는 압출된 섬유의 선속도로서, 하기와 같이 계산할 수 있다:

[0087] 압출기 섬유 선속도 = $C / (25 * \pi * D * E^2)$

[0088] 여기서,

[0089] C는 하나의 구멍을 통해 달성된 처리량 (g/분)이고;

[0090] D는 중합체의 용융 밀도 (g/cm^3)이고;

[0091] E는 섬유가 압출된 오리피스의 직경 (cm)이다.

[0092] 특정 실시양태에서, 연신비는 약 20:1 내지 약 4000:1, 일부 실시양태에서는 약 25:1 내지 약 2000:1, 또한 일부 실시양태에서는 약 50:1 내지 약 1000:1, 또한 일부 실시양태에서는 약 75:1 내지 약 800:1일 수 있다.

[0093] 섬유는 형성되었을 때, 섬유 연신 유닛 (22)의 배출구를 통과해 고데롤 (42) 상에 퇴적될 수 있다. 필요에 따라, 고데롤 (42) 상에 수집된 섬유를 당업자가 이해하고 있는 바와 같이, 추가의 인라인(in line) 가공 및/또는 전환 단계 (도시되지 않았음)에 임의로 적용할 수 있다. 예를 들어, 섬유가 수집된 후에, 권축, 텍스처라이징 (texturized) 및/또는 약 3 내지 약 80 밀리미터, 일부 실시양태에서는 약 4 내지 약 65 밀리미터, 또한 일부 실시양태에서는 약 5 내지 약 50 밀리미터 범위의 평균 섬유 길이로 절단할 수 있다. 그 후에, 스테이플 (staple) 섬유는 당업계에 공지된 바와 같이 부직 웹, 예컨대 본디드 카디드 웹, 통기 본디드 웹 등으로 혼입될 수 있다. 섬유는 또한 하기에서 더욱 상세히 기재된 바와 같이, 유공성 표면 상에 퇴적되어 부직 웹을 형성할 수 있다.

[0094] 섬유가 형성되는 특정 방식과 상관없이, 생성 섬유는 후속적으로 재생성 폴리에스테르의 유리 전이 온도보다 낮은 온도에서 연신되어 ("저온 연신") 바람직한 공극 네트워크를 형성한다. 저온 연신은 세로 방향 (예를 들어, 종방향)으로, 가로 방향 (예를 들어, 횡방향)으로, 또는 이들의 조합으로 발생할 수 있다. 연신도는 본 발명에서 일반적으로 바람직한 공극 네트워크가 달성되도록 보장하지만, 생성 섬유의 기계적 성질에 악영향을 미칠 정도까지는 아니도록 선택된다. 이와 관련해서, 섬유는 전형적으로 약 1.1 내지 약 3.5, 일부 실시양태에서는 약 1.2 내지 약 3.0, 또한 일부 실시양태에서는 약 1.5 내지 약 2.5의 "신장비"까지 연신된다 (예를 들어, 종방향). "신장비"는 연신된 섬유의 길이를 연신 전의 길이로 나누어 결정할 수 있다. 연신 속도는 또한 약 5% 내지 약 1500% 범위의 분당 변형률, 일부 실시양태에서는 약 10% 내지 약 1000% 범위의 분당 변형률, 또한 일부

실시양태에서는 약 100% 내지 약 850% 범위의 분당 변형률과 같이, 바람직한 성질을 달성하는 데에 도움이 되도록 달라질 수 있다. 섬유는 일반적으로 연신 동안에 재생성 폴리에스테르의 유리 온도보다 낮은 온도에서 유지된다. 이는 특히 폴리에스테르 쇄가, 공극이 형성된 네트워크가 불안정해질 정도까지는 변경되지 않음을 보장하는 데에 도움이 된다. 전형적으로, 섬유는 유리 전이 온도보다 약 10℃ 이상, 일부 실시양태에서는 약 20℃ 이상, 또한 일부 실시양태에서는 약 30℃ 이상 낮은 온도에서 연신된다. 예를 들어, 섬유는 약 0℃ 내지 약 50℃, 일부 실시양태에서는 약 15℃ 내지 약 40℃, 또한 일부 실시양태에서는 약 20℃ 내지 약 30℃의 온도에서 연신될 수 있다. 필요에 따라, 섬유는 외부 열의 적용 없이 연신될 수 있다.

[0095] 섬유의 연신은 단일 단계 또는 다단계로 발생할 수 있다. 한 실시양태에서, 예를 들어, 연신은 섬유를 별도의 가공을 위해 제거할 필요 없이 인라인 수행된다. 그러나, 다른 경우에는, 섬유가 어느 정도까지 인라인 연신된 후에, 섬유 성형기로부터 제거되어 추가 연신 단계에 적용될 수 있다. 어느 경우이든지, 다양한 연신 기술, 예컨대 흡인 (예를 들어, 섬유 연신 유닛), 인장 프레임 연신, 이축 연신, 다축 연신, 프로파일 연신, 진공 연신 등이 이용될 수 있다.

[0096] 상기에 기재된 방식의 저온 연신은 일반적으로 비교적 작은 신장 방향 (예를 들어, 세로 방향 또는 종방향)의 축 치수를 갖는 공극의 형성을 초래한다. 예를 들어, 한 실시양태에서, 공극의 축 치수는 약 5 마이크로미터 이하, 일부 실시양태에서는 약 2 마이크로미터 이하, 또한 일부 실시양태에서는 약 25 나노미터 내지 약 1 마이크로미터일 수 있다. 특정 경우에, 공극은 이러한 공극의 하나 이상의 치수가 약 1 마이크로미터 이상의 크기를 갖는다는 점에서 "마이크로-공극"일 수 있다. 예를 들어, 이러한 마이크로-공극은 약 1 마이크로미터 이상, 일부 실시양태에서는 약 1.5 마이크로미터 이상, 또한 일부 실시양태에서는 약 2 마이크로미터 내지 약 5 마이크로미터인, 축 치수에 대한 수직 방향 (즉, 가로 방향 또는 횡방향)의 치수를 가질 수 있다. 이는 약 0.1 내지 약 1, 일부 실시양태에서는 약 0.2 내지 약 0.9, 또한 일부 실시양태에서는 약 0.3 내지 약 0.8의 마이크로-공극 종횡비 (축 치수 대 축 치수에 대하여 수직 방향 치수의 비율)를 초래할 수 있다. 마찬가지로, "나노-공극"이 또한 단독으로 또는 마이크로-공극과 함께 존재할 수 있다. 나노-공극의 각각의 치수는 전형적으로 약 1 마이크로미터 미만, 또한 일부 실시양태에서는 약 25 내지 약 500 나노미터이다.

[0097] 상기에 기재된 바와 같이 공극 네트워크를 형성하는 것 이외에도, 연신은 또한 주 도메인의 축 치수를 상당히 증가시킬 수 있어, 이들 도메인이 일반적으로 선형의 길쭉한 형상을 갖는다. 예를 들어, 길쭉한 형상의 도메인은 연신 전 도메인의 축 치수보다 약 10% 이상, 일부 실시양태에서는 약 20% 내지 약 500%, 또한 일부 실시양태에서는 약 50% 내지 약 250% 더 큰 축 치수를 가질 수 있다. 연신 후의 축 치수는, 예를 들어 약 1 μm 내지 약 400 μm , 일부 실시양태에서는 약 5 μm 내지 약 200 μm , 또한 일부 실시양태에서는 약 10 μm 내지 약 150 μm 의 범위일 수 있다. 도메인은 또한 비교적 얇고, 따라서 축 치수에 대하여 수직 방향으로 작은 치수 (즉, 단면 치수)를 가질 수 있다. 예를 들어, 단면 치수는 약 0.02 내지 약 75 마이크로미터, 일부 실시양태에서는 약 0.1 내지 약 40 마이크로미터, 또한 일부 실시양태에서는 0.4 내지 약 20 마이크로미터의 길이를 가질 수 있다. 이는 약 2 내지 약 150, 일부 실시양태에서는 약 3 내지 약 100, 또한 일부 실시양태에서는 약 4 내지 약 50의 도메인 종횡비 (축 치수 대 축 치수에 대하여 수직 방향 치수의 비율)를 초래할 수 있다.

[0098] 저온 연신으로부터 달성된 공극이 형성된 길쭉한 형상을 갖는 도메인 구조의 결과로서, 본 발명의 발명자들은 또한 생성 조성물이 세로 방향으로 연신되었을 때 그 부피가 균일하게 팽창할 수 있음을 발견하였고, 이는 하기 방정식에 따라 결정된 낮은 "푸아송(Poisson) 계수"로 반영된다:

[0099] 푸아송 계수 = $-E_{\text{가로}} / E_{\text{세로}}$

[0100] 여기서, $E_{\text{가로}}$ 는 물질의 가로 방향 변형이고 $E_{\text{세로}}$ 는 물질의 세로 방향 변형이다. 보다 구체적으로, 물질의 푸아송 계수는 대략 0 또는 음수일 수 있다. 예를 들어, 푸아송 계수는 약 0.1 이하, 일부 실시양태에서는 약 0.08 이하, 또한 일부 실시양태에서는 약 -0.1 내지 약 0.04일 수 있다. 푸아송 계수가 0일 경우에는, 물질이 세로 방향으로 팽창할 때 가로 방향의 수축이 발생하지 않는다. 푸아송 계수가 음수일 경우에는, 물질이 세로 방향으로 연신될 때 물질의 가로 또는 축방향 치수가 또한 팽창한다. 따라서, 음수의 푸아송 계수를 갖는 물질은 세로 방향으로 신장될 때 너비의 증가를 나타낼 수 있고, 이는 횡방향으로의 에너지 흡수 증가를 초래할 수 있다.

[0101] 저온 연신은 또한 necking되지 않은 영역 사이로 이격된, 섬유의 세로 축을 따라 하나 이상의 국소화된 necking (necked) 영역을 형성할 수 있다. 이러한 necking 영역은 necking되지 않은 영역보다 적은 개수의 공극을 함유할 수 있고, 이는 섬유의 전체 밀도가 낮고 공극 부피가 높더라도 섬유가 고 강도를 유지하도록 한다. necking 섬유는

또한 그의 세로 축을 따라 균일하지 않은 단면 직경을 가질 수 있어, 증가한 표면적 등과 같은 다양한 이점을 제공할 수 있다. 네킹 영역의 개수는 일반적으로 다양할 수 있고, 선택된 신장비에 따라 조절될 수 있다. 그러나, 네킹 영역의 개수가 약 1 내지 약 400개의 네킹/cm, 일부 실시양태에서는 약 2 내지 약 200개의 네킹/cm, 또한 일부 실시양태에서는 약 5 내지 약 50개의 네킹/cm의 범위인 것이 전형적일 수 있다. 네킹 영역의 개수는 하기 방정식으로부터 결정될 수 있다:

[0102]
$$N = (1 - L_2)/(L_1 + L_2)$$

[0103] 여기서, N은 네킹 영역의 개수이고, L_1 은 네킹 영역의 평균 길이이고, L_2 는 네킹되지 않은 영역의 평균 길이 (네킹 영역에서 네킹되지 않은 영역으로의 전이부도 포함)이다. 도 2를 참조하면, 예를 들어, 네킹되지 않은 영역 (204) 사이로 이격된 네킹 영역 (202)을 함유하는 섬유 (200)의 예가 도시되어 있으며, 여기서 네킹 영역 (202)의 길이는 길이 " L_1 "로서 표시되고 네킹되지 않은 영역 (204)의 길이는 " L_2 "로서 표시된다.

[0104] 본 발명에 의해 달성된 초저밀도에서도, 생성 섬유는 미가공 중합체만큼 취약하지 않으므로, 변형력이 적용되면 분열되기 보다는 형태가 달라질 수 있다. 따라서, 섬유는 섬유가 상당히 연신된 후에도, 계속해서 하중 지지 부재로서 기능할 수 있다. 이와 관련해서, 본 발명의 섬유는 개선된 "피크 연신율" 성질, 즉 섬유의 피크 하중에서의 연신율 (%)을 나타낼 수 있다. 예를 들어, 본 발명의 섬유는 약 50% 이상, 일부 실시양태에서는 약 100% 이상, 일부 실시양태에서는 약 200% 내지 약 1500%, 또한 일부 실시양태에서는 약 400% 내지 약 800%의 피크 연신율을 나타낼 수 있고, 이는 예컨대 23°C에서 ASTM D638-10에 따라 측정된 것이다. 이러한 연신율은 다양한 평균 직경, 예컨대 약 0.1 내지 약 50 마이크로미터, 일부 실시양태에서는 약 1 내지 약 40 마이크로미터, 일부 실시양태에서는 약 2 내지 약 25 마이크로미터, 또한 일부 실시양태에서는 약 5 내지 약 15 마이크로미터 범위의 평균 직경을 갖는 섬유에서 달성될 수 있다.

[0105] 본 발명의 섬유는 변형력하에서 연장되는 능력을 가짐과 동시에, 또한 강도도 상대적으로 유지할 수 있다. 예를 들어, 섬유는 약 25 내지 약 200 메가파스칼 ("MPa"), 일부 실시양태에서는 약 50 내지 약 150 MPa, 또한 일부 실시양태에서는 약 60 내지 약 150 MPa의 피크 인장 응력을 나타낼 수 있고, 이는 예컨대 23°C에서 ASTM D638-10에 따라 측정된 것이다. 본 발명의 섬유의 상대 강도의 지표인 또 다른 파라미터는 단위 선밀도에 대한 힘으로서 표시되는 섬유의 인장 강도를 나타내는 "강인성"이다. 예를 들어, 본 발명의 섬유는 약 0.75 내지 약 6.0 그램중 ("gr")/데니어, 일부 실시양태에서는 약 1.0 내지 약 4.5 gr/데니어, 또한 일부 실시양태에서는 약 1.5 내지 약 4.0 gr/데니어의 강인성을 가질 수 있다. 섬유의 데니어는 목적하는 용도에 따라 달라질 수 있다. 전형적으로, 섬유는 약 6 미만, 일부 실시양태에서는 약 3 미만, 또한 일부 실시양태에서는 약 0.5 내지 약 3의 필라멘트 당 데니어 (즉, 9000 미터의 섬유 당 질량 (g)에 해당되는 선밀도 단위)를 갖도록 형성된다.

[0106] 필요에 따라, 본 발명의 섬유는 저온 연신 전 및/또는 후에, 하나 이상의 추가 가공 단계에 적용될 수 있다. 이러한 공정의 예는, 예를 들어 그루브(groove)를 신장, 엠보싱(embossing), 코팅 등을 포함한다. 섬유는 또한 그의 성질을 개선하기 위해 다양한 공지된 기술을 사용하여 표면 처리될 수 있다. 예를 들어, 고 에너지 빔 (예를 들어, 플라즈마, x선, 전자빔 등)을 사용하여 섬유 상에 형성된 임의의 표면 층을 제거하거나 감소시키고, 표면 극성, 다공성, 위상 등을 변화시킬 수 있다. 필요에 따라, 이러한 표면 처리는 선택적으로 섬유의 저온 연신 전 및/또는 후에 사용될 수 있다.

[0107] 섬유는 또한 패브릭(fabric), 예컨대 직물, 편직물, 부직 웹 등으로 혼입될 수 있다. 예를 들어, 섬유를 (임의로 진공을 이용하여) 형성되는 표면 상에 랜덤하게 퇴적시키고, 이어서 생성 웹을 임의의 공지된 기술을 사용하여 결합시킴으로써, 섬유를 부직 웹 구조로 형성할 수 있다. 부직 웹은 섬유가 연신되기 전에 또는 그 후에 형성될 수 있다. 특정 실시양태에서, 예를 들어, 복수 개의 섬유로부터 부직 웹을 형성한 후에, 부직 웹을 공극 네트워크를 형성하는 데에 바람직한 정도까지 신장시킴으로써 섬유를 연신시키는 것이 바람직할 수 있다. 대안의 실시양태에서, 웹을 형성하기 전에, 단순히 무한 형성 표면이 섬유 흡인 유닛 아래에 배치되어 섬유를 바람직한 정도까지 연신시킬 수 있다.

[0108] 일단 부직 웹이 형성되고 나면, 임의의 통상의 기술을 사용하여, 예컨대 접착제를 이용하거나 자가적으로 (예를 들어, 도포된 외래 접착제 없이 섬유의 융합 및/또는 자가-접합에 의해) 결합될 수 있다. 예를 들어, 자가적 결합은, 섬유가 반-용융되었거나 점착성인 동안에 이들을 접촉시키거나, 또는 단순히 점착성인 수지 및/또는 용매를, 섬유를 형성하는 데에 사용된 중합체와 블렌딩함으로써 달성될 수 있다. 적합한 자가적 결합 기술은 초음파 결합, 열 결합, 통기 결합, 캘린더(calendar) 결합 등을 포함할 수 있다. 예를 들어, 웹이 가열된 활면 앤빌롤(anvil roll)과 가열된 패턴롤 사이를 통과하는 열-기계적 공정에 의해 웹은 추가로 결합되거나 일정 패

턴으로 엠보싱 가공될 수 있다. 패턴물은 바람직한 웹 성질 또는 외관을 제공하는 임의의 용기된 패턴을 가질 수 있다. 바람직하게는, 패턴물은 물의 총 면적의 약 2% 내지 30%의 결합 면적을 한정하는 다수의 결합 위치를 한정하는 용기된 패턴을 한정한다. 결합 패턴의 예는, 예를 들어 미국 특허 3,855,046 (Hansen et al.), 미국 특허 5,620,779 (Levy et al.), 미국 특허 5,962,112 (Haynes et al.), 미국 특허 6,093,665 (Savovitz et al.), 및 미국 의장 특허 428,267 (Romano et al.); 390,708 (Brown); 418,305 (Zander, et al.); 384,508 (Zander, et al.); 384,819 (Zander, et al.); 358,035 (Zander, et al.); 및 315,990 (Blenke, et al.)에 개시된 것들을 포함한다. 롤 사이의 압력은 약 5 내지 약 2000 파운드/직선 인치일 수 있다. 롤 사이의 압력 및 물의 온도는 바람직한 웹 성질 또는 외관을 달성함과 동시에, 천과 같은 성질을 유지하도록 균형을 맞춘다. 당업자에게 널리 공지된 바와 같이, 요구되는 온도 및 압력은 패턴 결합 면적, 중합체 성질, 섬유 성질 및 부직물 성질을 포함하나, 이들로 제한되지는 않는 다수의 인자에 따라 달라질 수 있다.

[0109] 스펀본드 웹 이외에도, 다양한 다른 부직 웹, 예컨대 펠트블로운 웹, 본디드 카디드 웹, 웨트-레이드 웹, 에어레이드 웹, 코폼 웹, 수력 얹힘 웹 등이 또한 본 발명에 따른 열가소성 조성물로부터 형성될 수 있다. 예를 들어, 열가소성 조성물은 다수의 미세한 다이 모세관을 통해 수렴성 고속 기체 (예를 들어, 공기) 스트림으로 압출될 수 있고, 이 기체 스트림이 섬유를 가늘게 만들어 그의 직경을 감소시킨다. 이어서, 펠트블로운 섬유는 고속 기체 스트림에 의해 운반되고 수집 표면 상에 퇴적되어 랜덤하게 분산된 펠트블로운 섬유의 웹을 형성한다. 별법으로, 열가소성 조성물로부터 형성된 섬유 문치를 섬유들을 분리시키는 피커(picker)에 넣음으로써 중합체를 카디드 웹으로 형성할 수 있다. 그 후에, 섬유는 종방향-배향된 섬유상 부직 웹을 형성하기 위해 섬유를 추가로 분리하여 종방향으로 정렬시키는 코밍(combing) 또는 카딩 유닛을 통해 이송된다. 부직 웹이 형성되고 나면, 부직 웹을 전형적으로 하나 이상의 공지된 결합 기술에 의해 안정화시킨다.

[0110] 필요에 따라, 부직 웹은 또한 열가소성 조성물 섬유와 다른 유형의 섬유 (예를 들어, 스테이플 섬유, 필라멘트 등)의 조합을 함유하는 복합재일 수도 있다. 예를 들어, 추가 합성 섬유, 예컨대 폴리올레핀, 예를 들어 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리부틸렌 등; 폴리테트라플루오로에틸렌; 폴리에스테르, 예를 들어 폴리에틸렌 테레프탈레이트 등; 폴리비닐 아세테이트; 폴리비닐 클로라이드 아세테이트; 폴리비닐 부티랄; 아크릴 수지, 예를 들어 폴리아크릴레이트, 폴리메틸아크릴레이트, 폴리메틸메타크릴레이트 등; 폴리아미드, 예를 들어 나일론; 폴리비닐 클로라이드; 폴리비닐리덴 클로라이드; 폴리스티렌; 폴리비닐 알콜; 폴리우레탄; 폴리락트산 등으로부터 형성된 것들이 사용될 수 있다. 필요에 따라, 재생성 중합체가 또한 사용될 수 있다. 공지된 합성 섬유의 일부 예는 미국 노스캐롤라이나주 샬럿에 소재하는 코사 인크.(KoSa Inc.)로부터 T-255 및 T-256 (폴리올레핀 시쓰 사용), 또는 T-254 (저온 용융 코-폴리에스테르 시쓰를 가짐)라는 상품명으로 시판되는 시쓰-코어형 2성분 섬유를 포함한다. 사용가능한 또 다른 공지된 2성분 섬유는 일본 모리야마에 소재하는 치소 코포레이션(Chisso Corporation) 또는 미국 델라웨어주 윌밍톤에 소재하는 파이버비전스 엘엘씨(Fibervisions LLC)로부터 시판되는 것들을 포함한다. 폴리락트산 스테이플 섬유, 예컨대 타이완에 소재하는 파 이스턴 텍스타일, 리미티드(Far Eastern Textile, Ltd.)로부터 시판되는 것들이 또한 사용될 수 있다.

[0111] 복합재는 또한 펄프 섬유, 예컨대 고-평균 섬유 길이 펄프, 저-평균 섬유 길이 펄프, 또는 이들의 혼합물을 함유할 수 있다. 적합한 고-평균 길이 플러프 펄프 섬유의 한 예는 연질목 크라프트 펄프 섬유를 포함한다. 연질목 크라프트 펄프 섬유는 침엽수로부터 유래되고, 비제한적으로 미국 삼나무, 미국 측백나무, 험록(hemlock), 더글라스퍼(Douglas fir), 참전나무, 소나무 (예를 들어, 남부 소나무), 가문비나무 (예를 들어, 검은 가문비나무), 대나무, 이들의 조합 등을 포함하는 북부, 서부 및 남부 연질목 종과 같은 펄프 섬유를 포함한다. 북부 연질목 크라프트 펄프 섬유가 본 발명에서 사용될 수 있다. 본 발명에서 사용하기에 적합한 시판되는 남부 연질목 크라프트 펄프 섬유의 한 예는 미국 위싱턴주 페더럴 웨이에 사업장이 있는 웨이어하오이저 캄파니(Weyerhaeuser Company)로부터 "NF-405"라는 상표명으로 시판되는 것들을 포함한다. 본 발명에서 사용하기에 적합한 또 다른 펄프는 미국 사우스캐롤라이나주 그린빌에 사업장이 있는 보워터 코포레이션(Bowater Corp.)으로부터 쿠스업소브 에스(CoosAbsorb S) 펄프라는 상표명으로 시판되는, 주로 연질목 섬유를 함유하는 황산염 표백 목재 펄프이다. 저-평균 길이 섬유가 또한 본 발명에서 사용될 수 있다. 적합한 저-평균 길이 펄프 섬유의 한 예는 경질목 크라프트 펄프 섬유이다. 경질목 크라프트 펄프 섬유는 낙엽수로부터 유래되고, 비제한적으로 유칼립투스, 단풍나무, 자작나무, 사시나무 등과 같은 펄프 섬유를 포함한다. 유칼립투스 크라프트 펄프 섬유가 부드러움을 증가시키고, 명도를 향상시키고, 불투명도를 증가시키고, 또한 시트의 세공 구조를 그의 위킹(wicking) 능력이 증가하도록 변화시키는 데에 있어서 특히 바람직할 수 있다. 대나무 또는 면 섬유가 또한 사용될 수 있다.

[0112] 부직 복합재는 다양한 공지된 기술을 사용하여 형성할 수 있다. 예를 들어, 부직 복합재는 열가소성 조성물 섬

유와 흡수성 물질의 혼합물 또는 안정화된 매트릭스를 함유하는 "코폼 물질"일 수 있다. 예를 들어, 하나 이상의 멜트블로운 다이 헤드가 슈트(chute) 근처에 배열되어 있고 이를 통해 웹이 형성되는 동안에 흡수성 물질이 웹에 첨가되는 공정에 의해 코폼 물질이 제조될 수 있다. 이러한 흡수성 물질은 펄프 섬유, 초흡수성 입자, 무기 및/또는 유기 흡수성 물질, 처리된 중합체 스테이플 섬유 등을 포함할 수 있으나, 이들로 제한되지는 않는다. 흡수성 물질의 상대 백분율은 부직 복합재의 목적하는 특징에 따라 넓은 범위에 걸쳐 달라질 수 있다. 예를 들어, 부직 복합재는 약 1 중량% 내지 약 60 중량%, 일부 실시양태에서는 5 중량% 내지 약 50 중량%, 또한 일부 실시양태에서는 약 10 중량% 내지 약 40 중량%의 열가소성 조성물 섬유를 함유할 수 있다. 부직 복합재는 또한 약 40 중량% 내지 약 99 중량%, 일부 실시양태에서는 50 중량% 내지 약 95 중량%, 또한 일부 실시양태에서는 약 60 중량% 내지 약 90 중량%의 흡수성 물질을 함유할 수 있다. 이러한 코폼 물질의 일부 예는 미국 특허 4,100,324 (Anderson, et al.); 5,284,703 (Everhart, et al.); 및 5,350,624 (Georger, et al.)에 개시되어 있다.

[0113] 하나 이상의 층이 열가소성 조성물로부터 형성된 부직 라미네이트가 또한 본 발명에서 형성될 수 있다. 예를 들어, 부직 웹의 한 층은 열가소성 조성물을 함유하는 스펠본드일 수 있는 반면에, 부직 웹의 또 다른 층은 열가소성 조성물, 다른 재생성 중합체(들) 및/또는 임의의 다른 중합체 (예를 들어, 폴리올레핀)를 함유한다. 한 실시양태에서, 부직 라미네이트는 2개의 스펠본드 층 사이에 위치하는 멜트블로운 층을 함유함으로써 스펠본드/멜트블로운/스플본드 ("SMS") 라미네이트를 형성한다. 필요에 따라, 스펠본드 층(들)은 열가소성 조성물로부터 형성될 수 있다. 멜트블로운 층은 열가소성 조성물, 다른 재생성 중합체(들) 및/또는 임의의 다른 중합체 (예를 들어, 폴리올레핀)로부터 형성될 수 있다. SMS 라미네이트를 형성하는 다양한 기술이 미국 특허 4,041,203 (Brock et al.); 5,213,881 (Timmons, et al.); 5,464,688 (Timmons, et al.); 4,374,888 (Bornslaeger); 5,169,706 (Collier, et al.); 및 4,766,029 (Brock et al.) 뿐만 아니라, 미국 특허 출원 공보 2004/0002273 (Fitting, et al.)에 개시되어 있다. 물론, 부직 라미네이트는 스펠본드/멜트블로운/멜트블로운/스플본드 라미네이트 ("SMMS"), 스펠본드/멜트블로운 라미네이트("SM") 등과 같이, 다른 구성을 가질 수 있고 임의의 바람직한 개수의 멜트블로운 및 스펠본드 층을 갖는다. 부직 라미네이트의 기초 중량은 목적하는 용도에 맞게 조정될 수 있지만, 기초 중량은 일반적으로 약 10 내지 약 300 그램/제곱미터 ("gsm"), 일부 실시양태에서는 약 25 내지 약 200 gsm, 또한 일부 실시양태에서는 약 40 내지 약 150 gsm의 범위이다.

[0114] 필요에 따라, 섬유, 부직 웹 등은 또한 목적하는 형상을 유지하도록 보장하기 위해 어닐링될 수 있다. 어닐링 (annealing)은 전형적으로 재생성 폴리에스테르의 유리 전이 온도보다 높은 온도, 예컨대 약 65℃ 내지 약 120℃, 일부 실시양태에서는 약 70℃ 내지 약 110℃, 또한 일부 실시양태에서는 약 80℃ 내지 약 100℃의 온도에서 발생한다. 섬유는 또한 그의 성질을 개선하기 위해 다양한 공지된 기술을 사용하여 표면 처리될 수 있다. 예를 들어, 고 에너지 빔 (예를 들어, 플라즈마, x선, 전자빔 등)을 사용하여 섬유 상에 형성된 임의의 표면 층을 제거하거나 감소시키고, 표면 극성, 표면 층의 취약성 등을 변화시킬 수 있다. 필요에 따라, 이러한 표면 처리는 웹의 형성 전 및/또는 후에, 또한 섬유의 저온 연신 전 및/또는 후에 사용될 수 있다.

[0115] IV. 용품

[0116] 섬유 및/또는 그로부터 형성된 웹은 매우 다양한 용도로 사용될 수 있다. 예를 들어, 섬유는 "의료 물품", 예컨대 가운, 수술용 드레이프(drape), 안면 마스크, 머리 덮개, 수술용 모자, 신발 싸개, 멸균 랩(wrap), 보온 담요, 가열 패드 등에 혼입될 수 있다. 물론, 섬유는 다양한 다른 용품에도 사용될 수 있다. 예를 들어, 섬유는 물 또는 다른 유체를 흡수할 수 있는 "흡수 용품"에 혼입될 수 있다. 일부 흡수 용품의 예는 개인 위생 흡수 용품, 예컨대 기저귀, 배변 연습용 팬티, 흡수성 팬티, 실금 용품, 여성 위생 제품 (예를 들어, 생리대), 수영복, 유아용 와이프, 미트 와이프(mitt wipe) 등; 의료용 흡수 용품, 예컨대 의복, 천공술 재료, 언더패드, 칩대패드, 붕대, 흡수성 드레이프, 및 의료용 와이프; 식품 산업 와이퍼; 의류 제품; 파우치 등을 포함하나, 이들로 제한되지는 않는다. 이러한 용품의 형성에 적합한 재료 및 공정은 당업자에게 널리 공지되어 있다. 예를 들어, 흡수 용품은 실질적으로 액체 불침투성인 층 (예를 들어, 외측 커버), 액체 투과성인 층 (예를 들어, 신체측 라이너, 서지(surge) 층 등), 및 흡수성 코어를 전형적으로 포함한다. 한 실시양태에서, 예를 들어, 본 발명의 섬유로부터 형성된 부직 웹은 흡수 용품의 외측 커버를 형성하는 데에 사용될 수 있다. 필요에 따라, 부직 웹은 증기 투과성 또는 증기 불침투성인 액체 불침투성 필름에 라미네이팅될 수 있다.

[0117] 본 발명은 하기 실시예를 참조하여 더욱 잘 이해될 수 있다.

[0118] 테스트 방법

[0119] 용융 유량:

- [0120] 용융 유량 ("MFR")은 중합체가 전형적으로 190℃ 또는 230℃에서, 10분 동안, 2160 그램의 하중에 적용되었을 때 압출 유변계 오리피스 (직경: 0.0825 인치)를 강제 통과하는 중합체의 중량 (그램)이다. 달리 나타내지 않는 한, 용융 유량은 티니우스 올센 익스트루전 플라스틱메터(Tinius Olsen Extrusion Plastometer)를 이용하여 ASTM 테스트 방법 D1239에 따라 측정된다.
- [0121] 열적 성질:
- [0122] 유리 전이 온도 (T_g)는 ASTM E1640-09에 따라 동역학적 분석법 (DMA)에 의해 측정할 수 있다. 티에이 인스트루먼츠(TA Instruments) 제조의 Q800 기구가 사용될 수 있다. 실험 전개는 장력/장력 기하학적 배열에서, -120℃ 내지 150℃의 범위에서 3℃/분의 가열 속도로 온도 스위프(sweep) 방식으로 실행될 수 있다. 변형률 진폭 주파수는 테스트하는 동안에 일정하게 유지할 수 있다 (2 Hz). 3개의 독립 샘플을 테스트하여 $\tan \delta$ 곡선의 피크 값에 의해 정의되는 평균 유리 전이 온도를 얻을 수 있고, 여기서 $\tan \delta$ 는 손실 탄성률 대 저장 탄성률의 비율로서 정의된다 ($\tan \delta = E''/E'$).
- [0123] 용융 온도는 시차 주사 열량측정법 (DSC)에 의해 측정할 수 있다. 시차 주사 열량계는 DSC Q100 시차 주사 열량계일 수 있고, 이는 액체 질소 냉각 부속물 및 유니버설 애널리시스(UNIVERSAL ANALYSIS) 2000 (4.6.6 버전) 분석 소프트웨어 프로그램이 설치되었으며, 이들은 미국 델라웨어주 뉴캐슬에 소재하는 티.에이. 인스트루먼츠 인크.로부터 입수가능하다. 샘플을 직접 취급하는 것을 피하기 위해, 족집게 또는 다른 도구가 사용될 수 있다. 샘플을 알루미늄 팬에 놓고 분석 저울에서 0.01 밀리그램의 정확도로 칭량할 수 있다. 뚜껑을 팬 상의 물질 샘플 위로 크림핑시킬 수 있다. 전형적으로, 수지 펠렛을 칭량 팬에 직접 놓을 수 있다.
- [0124] 시차 주사 열량계의 사용 설명서에 기술된 바와 같이, 인듐 금속 표준물을 사용하여 시차 주사 열량계를 보정할 수 있고 기준선 수정을 수행할 수 있다. 테스트를 위해 시차 주사 열량계의 테스트 챔버에 물질 샘플을 넣을 수 있고, 비어 있는 팬을 기준으로서 사용할 수 있다. 모든 테스트를 테스트 챔버 상에서 55 입방 센티미터/분의 질소 (공업용) 퍼지를 사용하여 수행할 수 있다. 수지 펠렛 샘플의 경우에, 가열 및 냉각 프로그램은 -30℃로의 챔버의 평형화로 시작해, 200℃의 온도까지 10℃/분의 가열 속도에서의 제1 가열 기간, 3분 동안 200℃에서의 샘플의 평형화, -30℃의 온도까지 10℃/분의 냉각 속도에서의 제1 냉각 기간, 3분 동안 -30℃에서의 샘플의 평형화, 및 그 후 200℃의 온도까지 10℃/분의 가열 속도에서의 제2 가열 기간이 이어지는 2-주기 테스트이다. 섬유 샘플의 경우에, 가열 및 냉각 프로그램은 -25℃로의 챔버의 평형화로 시작해, 200℃의 온도까지 10℃/분의 가열 속도에서의 가열 기간, 3분 동안 200℃에서의 샘플의 평형화, 및 그 후 -30℃의 온도까지 10℃/분의 냉각 속도에서의 냉각 기간이 이어지는 1-주기 테스트일 수 있다. 모든 테스트를 테스트 챔버 상에서 55 입방 센티미터/분의 질소 (공업용) 퍼지를 사용하여 수행할 수 있다.
- [0125] 그 결과를 유니버설 애널리시스 2000 분석 소프트웨어 프로그램을 사용하여 평가할 수 있으며, 이는 DSC 플롯에서 유리 전이 온도 (T_g)의 변곡, 흡열 및 발열 피크 및 피크 아래 면적을 식별 및 정량화한다. 유리 전이 온도는 기울기의 뚜렷한 변화가 발생하는 플롯-선 상의 영역으로서 식별될 수 있고, 용융 온도는 자동 변곡 계산을 사용하여 결정될 수 있다.
- [0126] 인장 성질:
- [0127] 인장 성질은 23℃에서 ASTM 638-10에 따라 측정할 수 있다. 예를 들어, 개별 섬유 시편을 초기에 38 밀리미터의 길이로 짧게 만들고 (예를 들어, 가위로 절단), 별도로 흑색 벨벳 천 위에 올려 둘 수 있다. 10 내지 15개의 섬유 시편을 이러한 방식으로 수집할 수 있다. 그 후에, 섬유 시편을 51 밀리미터 x 51 밀리미터의 외부 치수 및 25 밀리미터 x 25 밀리미터의 내부 치수를 갖는 직사각형 종이 프레임 상에 실질적으로 직선 상태로 고정시킬 수 있다. 섬유 단부를 접착 테이프로 프레임의 측면에 조심스럽게 고정시킴으로써, 각 섬유 시편의 단부를 프레임에 작동가능하게 부착시킬 수 있다. 각 섬유 시편을, 적절하게 보정되고 40X의 확대배율로 설정될 수 있는 통상의 실험실 현미경을 이용하여 상대적으로 짧은 그의 외부 횡-섬유 치수를 측정할 수 있다. 이러한 횡-섬유 치수를 개별 섬유 시편의 직경으로서 기록할 수 있다. 프레임은 섬유 시편이 지나치게 손상되는 것을 피하는 방식으로 일정 속도 연장형의 인장 테스트기의 상위 및 하위 그립(grip)에 샘플 섬유 시편의 단부를 고정시키는 것을 용이하게 한다.
- [0128] 일정 속도 연장형의 인장 테스트기 및 적절한 하중 셀이 테스트에서 사용될 수 있다. 하중 셀은 테스트 값이 전체 하중 등급의 10-90% 내에 포함되도록 선택될 수 있다 (예를 들어, 10 N). 인장 테스트기 (즉, MTS SYNERGY 200) 및 하중 셀은 미국 미시건주 에텐 프래리에 소재하는 엠티에스 시스템즈 코퍼레이션(MTS Systems Corporation)으로부터 입수가능할 수 있다. 이어서, 프레임 어셈블리 내의 섬유 시편을 섬유 단부가 인장 테스트

트기의 그림에 의해 작동가능하게 유지될 수 있도록 인장 테스트기의 그림 사이에 고정시킬 수 있다. 그 후에, 섬유 길이에 평행하게 연장되는 종이 프레임의 측면을 절단하거나 분리시켜, 인장 테스트기에 의한 테스트 힘이 섬유에만 적용되도록 한다. 섬유를 12 인치/분의 풀링 속도 및 그림 속도로 풀링 테스트에 적용할 수 있다. 그 결과의 데이터를 하기 테스트 설정을 이용하여, 엠티에스 코포레이션의 테스트웍스(TESTWORKS) 4 소프트웨어 프로그램으로 분석할 수 있다:

계산 입력값		테스트 입력값	
파단 마크 강하	50%	파단 감도	90%
파단 마크 연신	0.1 in	파단 역치	10 gr
공정 표점 거리	1 in	데이터 수집 속도	10 Hz
슬랙(slack) 예비-하중	1 lb _f	테너 길이	9000 m
경사 세그먼트 길이	20%	밀도	1.25 g/cm ³
항복 오프셋	0.20%	초기 속도	12 in/min
항복 세그먼트 길이	2%	제2 속도	2 in/min

[0129]

[0130]

강인성 값은 그래프중/테너로 표시될 수 있다. 피크 연신율 (파단시 변형률 (%)) 및 피크 응력 또한 측정할 수 있다.

[0131]

팽창비, 밀도, 및 공극 부피%:

[0132]

팽창비, 밀도, 및 공극 부피%를 측정하기 위해, 시편의 너비 (W_i) 및 두께 (T_i)를 저온 연신 전에 초기에 측정한다. 시편 표면 상의 두 표지 사이의 거리를 측정함으로써 연신 전의 길이 (L_i)도 측정한다. 그 후에, 시편을 저온 연신시켜 공극 형성을 개시한다. 이어서, 시편의 너비 (W_f), 두께 (T_f), 및 길이 (L_f)를 디지털 캘리퍼 (Digimatic Caliper) (미투토요 코포레이션(Mitutoyo Corporation))를 이용하여 0.01 mm 가까이까지 측정한다. 저온 연신 전의 부피 (V_i)는 $W_i \times T_i \times L_i = V_i$ 에 의해 계산된다. 저온 연신 후의 부피 (V_f)는 또한 $W_f \times T_f \times L_f = V_f$ 에 의해 계산된다. 팽창비 (ϕ)는 $\phi = V_f/V_i$ 에 의해 계산되고; 밀도 (P_f)는 $P_f = P_i/\phi$ (여기서, P_i 는 전 구 물질의 밀도임)에 의해 계산되고; 공극 부피% ($\%V_v$)는 $\%V_v = (1 - 1/\phi) \times 100$ 에 의해 계산된다.

[0133]

수분 함량

[0134]

수분 함량은 애리조나 인스트루먼트 컴퓨트랙 베이포 프로(Arizona Instruments Computrac Vapor Pro) 수분 분석계 (모델 번호: 3100)를 사용하여, 실질적으로 ASTM D 7191-05에 따라 측정할 수 있고, 이는 모든 목적을 위해 그 전문이 본원에 참조로 포함된다. 테스트 온도 (§X2.1.2)는 130℃일 수 있고, 샘플 크기 (§X2.1.1)는 2 내지 4 그램일 수 있고, 바이알 퍼지 시간 (§X2.1.4)은 30초일 수 있다. 또한, 종료 기준 (§X2.1.3)은 "예측" 모드로서 정의될 수 있는데, 이는 내장된 프로그램 기준 (종료 시점의 수분 함량을 수학적으로 계산함)이 충족될 때 테스트가 종료됨을 의미한다.

[0135]

실시예 1

[0136]

PLA 6201 D (네이처웍스®, 190℃에서 10 g/10분의 용융 유량)를 0.6 mm 직경의 방사구금을 통해 0.40 그램/구멍/분의 처리량으로 240℃에서 방사시켰다. 자유 낙하 (연신력으로서 중력만이 적용됨)하는 섬유를 수집한 후에, 50 밀리미터/분의 풀링 속도로 기계적 성질에 대하여 테스트하였다. PLA 섬유는 단지 3.8%의 파단 변형률에서 파손되었으므로, PLA 섬유에서의 부피 팽창은 확인되지 않았다.

[0137]

실시예 2

[0138]

폴리락트산 (PLA 6201D, 네이처웍스®) 85.3 중량%, 강인화 첨가제 9.5 중량%, 폴리에폭시드 개질제 1.4 중량%, 및 계면 개질제 (바스프 제조의 플루리올® WI 285) 3.8 중량%의 블렌드를 섬유로 방사시켰다. 강인화 첨가제는 29 g/10분의 용융 유량 (190℃, 2160 g) 및 0.866 g/cm³의 밀도를 갖는 폴리올레핀 공중합체/엘라스토머인 비스타맥스™ 2120 (엑손모바일)이었다. 폴리에폭시드 개질제는 70 내지 100 g/10분의 용융 유량 (190℃/2160 g), 7 내지 11 중량%의 글리시딜 메타크릴레이트 함량, 13 내지 17 중량%의 메틸 아크릴레이트 함량, 및 72 내지 80 중량%의 에틸렌 함량을 갖는 폴리(에틸렌-코-메틸 아크릴레이트-코-글리시딜 메타크릴레이트) (로타더® AX8900, 아르케마)였다. 컴파운딩을 위해 중합체를 미국 뉴저지주 램세이에 소재하는 워너 앤드 플라이더러 코포레이션에 의해 제조된, 동방향 회전 이축 압출기 (ZSK-30, 30 mm의 직경, 1328 밀리미터의 길이)에 공급하였다. 압출기는 14개의 구역을 가지며, 공급 호퍼부터 다이까지 연속적으로 1-14번으로 번호를 매겼다. 제1 배럴 구역 #1은 중량제어식 공급장치를 통해 15 파운드/시간의 총 처리량으로 수지를 수용하였고, 플루리올® WI285는 주입기 펌프를 통해 배럴 구역 #2에 첨가하였다. 수지를 압출시키기 위해 사용된 다이는 4 밀리미터씩

이격된 3개의 다이 개구부 (직경: 6 밀리미터)를 가졌다. 형성되었을 때, 압출된 수지를 팬-냉각된 컨베이어 벨트에서 냉각시키고, 콘에어(Conair) 펠렛화기에 의해 펠렛으로 형성하였다. 압출기 스크류 속도는 200회의 회전/분 ("rpm")이었다. 그 후에, 펠렛을 240℃에서 단축 압출기에 침수 공급하고, 용융시키고, 0.6 mm 직경의 방사구멍을 통해 0.40 그램/구멍/분의 속도로 용융물 펌프로 통과시켰다. 자유 낙하 (연신력으로서 중력만이 적용됨)하는 섬유를 수집한 후에, 50 밀리미터/분의 풀링 속도로 기계적 성질에 대하여 테스트하였다. 그 후에, 섬유를 23℃의 MTS 시너지(Synergie) 인장 프레임에서 50 mm/분의 속도로 저온 연신시켰다. 섬유를 사전에 한정된 50%, 100%, 150%, 200% 및 250%의 변형률까지 연신시켰다.

[0139] 연신 후에, 팽창비, 공극 부피 및 그에 따른 밀도를 하기 표에 나타난 바와 같이 다양한 변형률에 대하여 계산하였다.

길이 (mm)	초기 직경 (mm)	초기 부피 (mm ³)	변형률 (%)	연신 후의 길이 (mm)	연신 후의 직경 (mm)	연신 후의 부피 (mm ³)
50	0.1784	1.2498	50.0	75	0.1811	1.9319
50	0.2047	1.6455	100.0	100	0.2051	3.3039
50	0.1691	1.1229	150.0	125	0.165	2.6728
50	0.242	2.2998	200.0	150	0.1448	2.4701
50	0.1795	1.2653	250.0	175	0.1062	1.5502

[0140]

변형률 (%)	푸아송 계수	팽창비	공극 부피 (%)	초기 밀도 (g/cc)	공극이 형성된 밀도 (g/cc)	관찰 결과
50	-0.030	1.55	35.3	1.2	0.78	네킹되지 않았음
100	-0.002	2.01	50.2	1.2	0.60	네킹되지 않았음
125	0.016	2.38	58.0	1.2	0.50	네킹되지 않았음
150	0.201	1.07	6.9	1.2	1.12	네킹
175	0.163	1.23	18.4	1.2	0.98	완전한 네킹

[0141]

실시예 3

[0142]

[0143] 섬유를 77의 연신비를 초래하는 100 m/분의 수집률 속도로 수집하는 것을 제외하고는, 실시예 2에 기재된 바와 같이 섬유를 형성하였다. 이어서, 섬유를 50 밀리미터/분의 풀링 속도로 기계적 성질에 대하여 테스트하였다. 그 후에, 섬유를 23℃의 MTS 시너지 인장 프레임에서 50 mm/분의 속도로 저온 연신시켰다. 섬유를 사전에 한정된 50%, 100%, 150%, 200% 및 250%의 변형률까지 연신시켰다. 연신 후에, 팽창비, 공극 부피 및 그에 따른 밀도를 하기 표에 나타난 바와 같이 다양한 변형률에 대하여 계산하였다.

초기 길이 (mm)	초기 직경 (mm)	초기 부피 (mm ³)	변형률 (%)	연신 후의 길이 (mm)	연신 후의 직경 (mm)	연신 후의 부피 (mm ³)
50	0.057	0.1276	50.0	75	0.0575	0.1948
50	0.0601	0.1418	100.0	100	0.0609	0.2913
50	0.067	0.1763	150.0	125	0.0653	0.4186
50	0.0601	0.1418	200.0	150	0.058	0.3963
50	0.0601	0.1418	200.0	150	0.0363	0.1552
50	0.059	0.1367	250.0	175	0.0385	0.2037

[0144]

변형률 (%)	푸아송 계수	팽창비	공극 부피 (%)	초기 밀도 (g/cc)	공극이 형성된 밀도 (g/cc)	관찰 결과
50	-0.018	1.53	34.5	1.2	0.79	1개의 좁은 네킹, 약 1 mm의 길이
100	-0.013	2.05	51.3	1.2	0.58	2개의 좁은 네킹, 대략 5 mm의 길이
150	0.017	2.37	57.9	1.2	0.51	가시적인 네킹은 없었음, 섬유는 균일해 보임
200	0.017	2.79	64.2	1.2	0.43	네킹 영역 및 네킹되지 않은 영역의 평균 직경
200	0.198	1.09	8.6	1.2	1.10	네킹 영역만의 직경
250	0.139	1.49	32.9	1.2	0.81	완전한 네킹

[0145]

[0146]

실시예 4

[0147]

블렌드가 폴리락트산 (PLA 6201D, 네이처웍스®) 84.6 중량%, 강인화 첨가제 비스타맥스™ 2120 (엑손모바일) 9.4 중량%, 폴리에폭시드 개질제 (로타더® AX8900, 아르케마) 1.3 중량%, 및 계면 개질제 (홀스타 제조의 홀그린® IM-8830) 4.5 중량%로 구성되는 것을 제외하고는, 실시예 2에 기재된 바와 같이 섬유를 형성하였다. 홀그린® IM-8830은 주입기 펌프를 통해 배럴 구역 #2에 첨가하였다. 자유 낙하하는 섬유를 240℃, 0.40 ghm에서 수집하였다.

[0148]

실시예 5

[0149]

섬유를 77의 연신비를 초래하는 100 m/분의 수집률 속도로 수집하는 것을 제외하고는, 실시예 4에 기재된 바와 같이 섬유를 형성하였다. 이어서, 섬유를 23℃의 MTS 시너지 인장 프레임에서 50 mm/분의 속도로 저온 연신시켰다. 섬유를 사전에 한정된 100%의 변형률까지 연신시켰다.

[0150]

실시예 6

[0151]

블렌드가 폴리락트산 (PLA 6201D, 네이처웍스®) 85.3 중량%, 강인화 첨가제 엑시드(Exceed)™ 3512CB 수지 (엑손모바일) 9.5 중량%, 폴리에폭시드 개질제 (로타더® AX8900, 아르케마) 1.4 중량%, 및 계면 개질제 (바스프 제조의 플루리올® WI 285) 3.8 중량%로 구성되는 것을 제외하고는, 실시예 2에 기재된 바와 같이 섬유를 형성하였다. 플루리올® WI285는 주입기 펌프를 통해 배럴 구역 #2에 첨가하였다. 자유 낙하하는 섬유를 240℃, 0.40 ghm에서 수집하였다.

[0152]

실시예 7

[0153]

섬유를 77의 연신비를 초래하는 100 m/분의 수집률 속도로 수집하는 것을 제외하고는, 실시예 6에 기재된 바와 같이 섬유를 형성하였다. 이어서, 섬유를 23℃의 MTS 시너지 인장 프레임에서 50 mm/분의 속도로 저온 연신시켰다. 섬유를 사전에 한정된 100%의 변형률까지 연신시켰다.

[0154]

실시예 8

[0155]

블렌드가 폴리락트산 (PLA 6201D, 네이처웍스®) 85.3 중량%, 강인화 첨가제 에스코렌(Escorene)™ UL EVA 7720 (엑손모바일) 9.5 중량%, 폴리에폭시드 개질제 (로타더® AX8900, 아르케마) 1.4 중량%, 및 계면 개질제 (바스프 제조의 플루리올® WI 285) 3.8 중량%로 구성되는 것을 제외하고는, 실시예 2에 기재된 바와 같이 섬유를 형성하였다. 플루리올® WI285는 주입기 펌프를 통해 배럴 구역 #2에 첨가하였다. 자유 낙하하는 섬유를 240℃, 0.40 ghm에서 수집하였다.

[0156]

실시예 9

[0157]

섬유를 77의 연신비를 초래하는 100 m/분의 수집률 속도로 수집하는 것을 제외하고는, 실시예 8에 기재된 바와 같이 섬유를 형성하였다. 이어서, 섬유를 50 밀리미터/분의 폴링 속도로 기계적 성질에 대하여 테스트하였다. 그 후에, 섬유를 23℃의 MTS 시너지 인장 프레임에서 50 mm/분의 속도로 저온 연신시켰다. 섬유를 사전에 한정된 100%의 변형률까지 연신시켰다.

[0158]

실시예 10

[0159]

블렌드가 폴리락트산 (PLA 6201D, 네이처웍스®) 83.7 중량%, 강인화 첨가제 비스타맥스™ 2120 (엑손모바일)

9.3 중량%, 폴리에폭시드 개질제 (로타더® AX8900, 아르케마) 1.4 중량%, 내부 계면 개질제 (바스프 제조의 플루리올® WI 285) 3.7 중량% 및 친수성 계면활성제 (메이실(Masil) SF-19) 1.9%로 구성되는 것을 제외하고는, 실시예 2에 기재된 바와 같이 섬유를 형성하였다. 플루리올® WI285 및 메이실 SF-19는 2:1 (WI-285:SF-19)의 비율로 예비혼합하여, 주입기 펌프를 통해 배럴 구역 #2에 첨가하였다. 자유 낙하하는 섬유를 240℃, 0.40 ghm에서 수집하였다.

실시예 11

섬유를 77의 연신비를 초래하는 100 m/분의 수집률 속도로 수집하는 것을 제외하고는, 실시예 10에 기재된 바와 같이 섬유를 형성하였다. 이어서, 섬유를 50 밀리미터/분의 폴링 속도로 기계적 성질에 대하여 테스트하였다. 그 후에, 섬유를 23℃의 MTS 시너지 인장 프레임에서 50 mm/분의 속도로 저온 연신시켰다. 섬유를 사전에 한정된 100%의 변형률까지 연신시켰다.

연신 후에, 팽창비, 공극 부피 및 밀도를 하기 표에 나타낸 바와 같이 실시예 6, 7, 9, 및 11에서 계산하였다.

실시예	초기 길이 (mm)	초기 직경 (mm)	초기 부피 (mm ³)	변형률 (%)	연신 후의 길이 (mm)	연신 후의 직경 (mm)	연신 후의 부피 (mm ³)
5	50	0.0639	0.1603	100.0	100	0.063	0.3117
7	50	0.0587	0.1353	100.0	100	0.0406	0.1295
9	50	0.0562	0.1240	100.0	100	0.0566	0.2516
11	50	0.0626	0.1539	100.0	100	0.0493	0.1909

실시예	푸아송 계수	팽창비	공극 부피 (%)	초기 밀도 (g/cc)	공극이 형성된 밀도 (g/cc)	관찰 결과
5	0.0141	1.94	48.6	1.2	0.62	국소화된 네킹 없이 섬유 전체에 걸쳐서 균일함
7	0.3083	0.96	-4.5	1.2	1.25	섬유 전체에서 국소화된 네킹... 네킹 면적을 테스트 면적의 50%인 것으로 가정하고 네킹 및 비-네킹 직경을 평균냄
9	-0.0071	2.03	50.7	1.2	0.59	국소화된 네킹 없이 섬유 전체에 걸쳐서 균일함
11	0.2125	1.24	19.4	1.2	0.97	섬유 전체에서 국소화된 네킹... 네킹 면적을 테스트 면적의 50%인 것으로 가정하고 네킹 및 비-네킹 직경을 평균냄

실시예 12

실시예 10의 섬유를 MTS 시너지 인장 프레임에서 50 밀리미터/분의 속도로 250%의 변형률까지 신장시켰다. 이로써 공극 구조가 형성되기 시작하고 섬유가 백색으로 변하였다. 이어서, 섬유의 응력 백화된 영역으로부터 1 인치의 샘플을 절단하였다. 그 후에, 새로 만든 섬유를 상기에 기재된 바와 같이 테스트하였다. 밀도는 0.75 g/cm³인 것으로 추정되었고, 인장 테스트의 폴링 속도는 305 mm/분이었다.

실시예 13

실시예 3의 섬유를 50℃ 오븐에서 30분 동안 가열하여, 섬유를 어닐링시켰다.

실시예 14

실시예 3의 섬유를 90℃ 오븐에서 5분 동안 가열하여, 섬유를 어닐링시키고 결정화를 유도하였다.

실시예 15

섬유를 500 m/분의 수집률 속도로 수집하는 것을 제외하고는, 실시예 8에 기재된 바와 같이 섬유를 형성하였다. 이는 387의 연신비를 초래하였다.

실시예 16

[0174] 섬유를 1000 m/분의 수집률 속도로 수집하는 것을 제외하고는, 실시예 8에 기재된 바와 같이 섬유를 형성하였다. 이는 775의 연신비를 초래하였다.

[0175] **실시예 17**

[0176] 후속적으로, 실시예 1-16의 섬유를 50 밀리미터/분의 풀링 속도로 기계적 성질에 대하여 테스트하였다. 그 결과 하기 표에 나타나 있다.

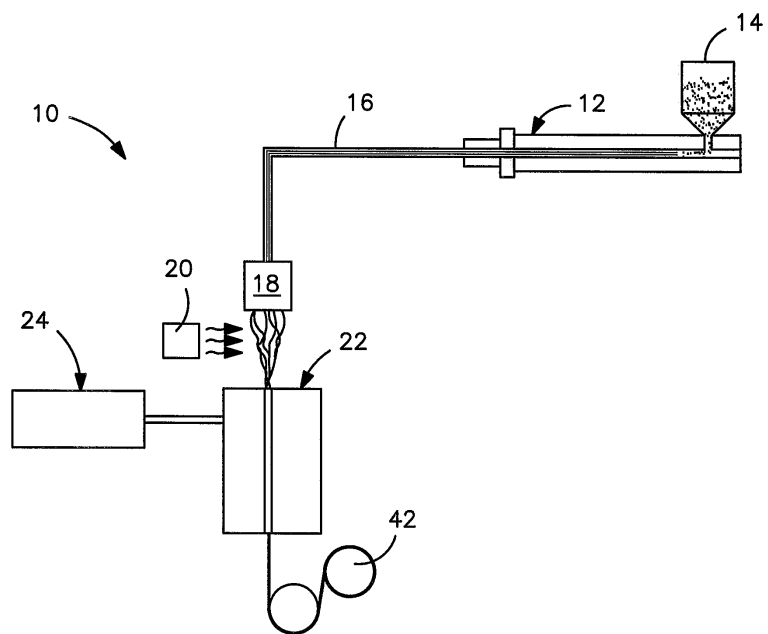
실시예	직경 (μm)	피크 하중 (g)	피크 응력 (MPa)	파단 변형률 (%)	파단 에너지 (J/cm ³)	강인성 (g/g)	밀도 (g/cc)
1	207.8	217.06	62.8	3.8	0.8	0.57	1.25
2	184.6	126.65	47.3	484.5	154.0	0.44	1.20
3	62.2	22.57	73.1	464.1	205.1	0.69	1.20
4	186.5	130.08	46.7	516.8	149.6	0.44	1.20
6	150.2	80.05	43.5	107.2	34.2	0.42	1.20
8	213.0	172.38	46.9	478.3	148.8	0.45	1.20
9	66.5	20.90	58.8	423.8	155.4	0.56	1.20
10	128.5	70.32	53.2	635.3	216.0	0.50	1.20
11	59.1	16.17	57.8	495.8	184.4	0.55	1.20
12	108.5	92.95	101.3	110.8	71.2	1.49	~0.75
13	67.5	24.48	66.9	467.7	195.2	0.63	1.20
14	62.6	19.55	62.2	351.0	154.4	0.59	1.20
15	30.0	5.462	76.1	168.2	92.3	0.71	1.20
16	17.3	2.785	120.1	93.3	81.6	1.09	1.20

[0177]

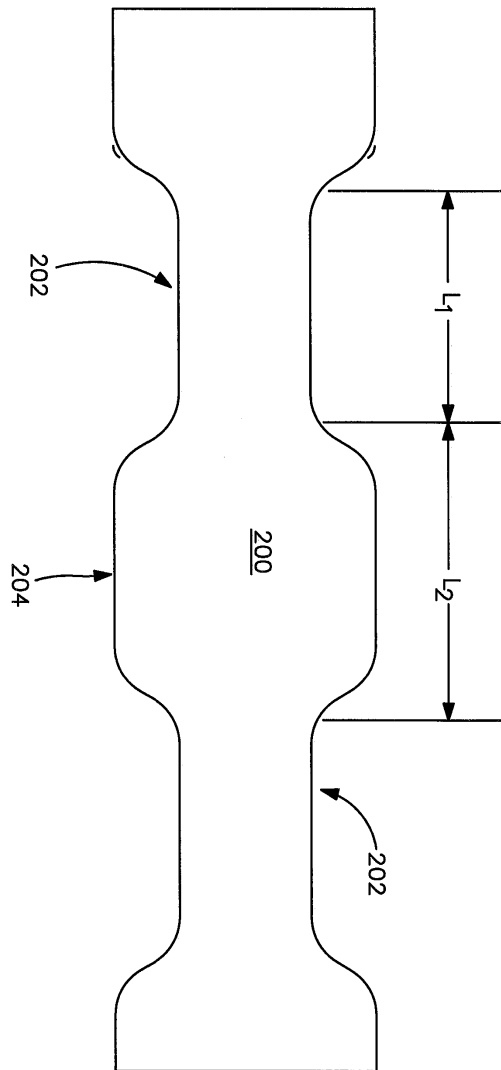
[0178] 본 발명이 그의 구체적 실시양태와 관련하여 상세히 기재되었지만, 당업자라면 상기 내용을 이해하였을 때 이들 실시양태의 변경물, 변형물 및 등가물을 용이하게 이해할 수 있음을 알 것이다. 따라서, 본 발명의 범주는 첨부된 특허청구범위 및 그의 등가물의 범주로서 평가되어야 한다.

도면

도면1



도면2



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 14

【변경전】

대체로 액체 불침투성인

【변경후】

액체 불침투성인