



(19) 대한민국특허청(KR)
 (12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2008년07월07일
 (11) 등록번호 10-0844632
 (24) 등록일자 2008년07월01일

(51) Int. Cl.

B29C 49/06 (2006.01) *B29C 35/02* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2007-7001446

(22) 출원일자 2007년01월19일

심사청구일자 2007년01월24일

번역문제출일자 2007년01월19일

(65) 공개번호 10-2007-0041524

(43) 공개일자 2007년04월18일

(86) 국제출원번호 PCT/US2005/022629

국제출원일자 2005년06월23일

(87) 국제공개번호 WO 2006/002409

국제공개일자 2006년01월05일

(30) 우선권주장

60/582,155 2004년06월23일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

US 6248430 B1

US 6153276 A

전체 청구항 수 : 총 21 항

심사관 : 조홍규

(54) 폴리락타이드 수지를 이용한 사출 스트레치 블로우 성형방법

(57) 요 약

용기는 특정한 비율의 젖산 입체이성질체 및 스트레치 비율을 갖는 PLA 수지를 이용한 사출 스트레치 성형 방법으로 제조된다. 상기 방법은 양호한 작업 속도에서 양호한 품질의 용기가 만들어지도록 한다.

특허청구의 범위

청구항 1

열가소성 수지 용기를 만들기 위한 사출 스트레치 블로우 성형 방법으로서, 열가소성 수지는 프리폼으로 성형되고, 상기 프리폼은 용기 주형에서 기계적으로 스트레치되고 블로우되어 상기 프리폼을 축 및 방사상으로 스트레치하여 용기를 형성하며, 상기에서 (1) 상기 열가소성 수지는 (a) L 및 D 젓산 반복 단위를 적어도 95 중량% 포함하는 코폴리머로서 상기 L 또는 D 젓산 단위 중 하나가 주된 반복 단위인 폴리젖산(PLA) 수지이거나, 또는 (b) L 및 D 젓산 반복 단위를 적어도 95 중량% 포함하는 코폴리머의 혼합물로서 상기 L 또는 D 젓산 단위 중 하나가 주된 반복 단위인 폴리젖산(PLA) 수지이고, 상기 코폴리머(a) 또는 상기 코폴리머의 혼합물(b) 내의 주된 반복 단위는 상기 폴리젖산(PLA) 수지 또는 혼합물 내의 젓산 에난티오미 반복 단위의 94 내지 99%를 구성하며, 및 (2) 상기 축 및 방사상 스트레치 산물의 비율은 3 내지 17.5인 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 열가소성 수지가 프리폼으로 성형된 후, 상기 프리폼이 상기 수지의 연화점 아래로 냉각되기 전에 상기 프리폼이 기계적으로 스트레치되고 용기 주형 내에 블로우 되는 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 용기는 투명한 용기인 방법.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 PLA 수지는 폴리스티렌 표준을 이용한 젤 투과 크로마토그래피에 의해 측정된 수평균분자량이 80,000 내지 150,000인 방법.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 PLA 수지는 30℃, 염화 메틸렌에서 3.4 내지 4.5의 상태 점도를 갖는 방법.

청구항 6

제2항에 있어서,

상기 용기 주형은 상기 PLA 수지의 유리 전이 온도 미만의 온도에 있는 방법.

청구항 7

제2항에 있어서,

상기 용기 주형은 상기 PLA 수지의 유리 전이 온도 초과 및 용융 온도 미만의 온도에 있는 방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 용기는 상기 용기 주형 내에서 열 세팅되는 방법.

청구항 9

제2항에 있어서,

상기 PLA 수지는 적어도 하나의 배리어 폴리머층을 갖는 프리폼을 형성하도록 배리어 폴리머와 함께 공사출되고, 상기 프리폼은 적어도 하나의 배리어 폴리머층을 갖는 용기를 형성하도록 스트레치 블로우 성형되

는 방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 배리어 폴리머는 폴리에틸렌, 에틸렌의 코폴리머, 폴리프로필렌, 프로필렌의 코폴리머, 염화 폴리비닐리덴, 염화 비닐리덴의 코폴리머, 에틸렌-비닐 알콜 코폴리머, 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리카보네이트 및 폴리아미드로 구성된 군으로부터 선택되는 방법.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 프리폼은 상기 열가소성 수지의 유리 전이 온도 미만의 온도에서 유리 전이 온도 초과의 온도로 가열된 후, 용기 주형 내에서 기계적으로 스트레치 및 블로우되는 방법.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 용기는 투명한 용기인 방법.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 PLA 수지는 폴리스티렌 표준을 이용한 젤 투과 크로마토그래피에 의해 측정된 수평균분자량이 80,000 내지 150,000인 방법.

청구항 14

제13항에 있어서,

상기 PLA 수지는 30°C, 염화 메틸렌에서 3.4 내지 4.5의 상태 점도를 갖는 방법.

청구항 15

제11항에 있어서,

상기 용기 주형은 상기 PLA 수지의 유리 전이 온도 미만의 온도에 있는 방법.

청구항 16

제11항에 있어서,

상기 PLA 수지는 적어도 하나의 배리어 폴리머층을 갖는 프리폼을 형성하도록 배리어 폴리머와 함께 공사출되고, 상기 프리폼은 적어도 하나의 배리어 폴리머층을 갖는 용기를 형성하도록 스트레치 블로우 성형되는 방법.

청구항 17

제16항에 있어서,

상기 배리어 폴리머는 폴리에틸렌, 에틸렌의 코폴리머, 폴리프로필렌, 프로필렌의 코폴리머, 염화 폴리비닐리덴, 염화 비닐리덴의 코폴리머, 에틸렌-비닐 알콜 코폴리머, 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리카보네이트 및 폴리아미드로 구성된 군으로부터 선택되는 방법.

청구항 18

제11항에 있어서,

상기 용기 주형은 상기 PLA 수지의 유리 전이 온도 초과 및 용융 온도 미만의 온도에 있는 방법.

청구항 19

제2항에 있어서,

상기 PLA 수지는 락타이드 또는 젖산과 공중합가능한 모노머 유래의 반복 단위를 포함하는 방법.

청구항 20

제11항에 있어서,

상기 PLA 수지는 락타이드 또는 젖산과 공중합가능한 모노머 유래의 반복 단위를 포함하는 방법.

청구항 21

제1항에 있어서,

상기 PLA 수지는 L 및 D 젖산 반복 단위를 적어도 98% 포함하는 방법.

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

명세서**기술 분야**

- <1> 본 발명은 미국 에너지부에 의해 부여된 계약 번호 DE-FC39-00G010598의 지원하에 미국 정부와 함께 수행되었다. 미국 정부는 본 발명에 대해 일정한 권리를 갖는다.
- <2> 본 출원은 2004년 6월 23일자로 출원된 미국 가특허 출원 제60/582,155호에 대한 우선권을 주장한다.
- <3> 본 발명은 용기(container)를 만들기 위한 사출 스트레치 블로우(stretch blow) 성형 방법에 관한 것이다.

배경 기술

- <4> 병과 같은 용기는 종종 사출 스트레치 블로우 성형 방법에서 열가소성 수지로부터 성형된다. 폴리(에틸렌 테레프탈레이트)(PET) 병은 이러한 방식으로 매우 많은 양이 제조된다. 상기 용기는 종종 바람직하게 투명하며, 통상 물 및 탄산음료와 같은 포장된 음료에 사용된다. PET는 이러한 적용에 있어서 매우 잘 수행되지만, 오일계 물질로부터 유래되고, 생분해가능하거나 또는 퇴비화(compostable)되지 않는다는 단점을 갖고 있다. 매년-회복 가능한 원료로부터 유래되는 대체 폴리머 물질의 개발에 대한 관심이 증가되고 있다. 생분해가능하거나 또는 퇴비화되는 물질이 또한 관심이 있는데, 그 이유는 이들은 적당한 조건하에 매립되거나 또는 퇴비화될 때 상대적으로 빨리 분해되기 때문이다. 상기 용기는 재사용될 뿐만 아니라 처분될 수 있고, 따라서 넓은 범위의 처분/재사용 옵션을 제공한다.

- <5> 폴리락타이드 수지(폴리젖산 또는 PLA로도 알려져 있음)는 현재 상업적으로 이용할 수 있다. 상기 수지는 옥수수, 쌀 또는 다른 당- 또는 전분-생산 식물과 같은 매년 회복가능한 원료로부터 생산될 수 있다. 아울러, PLA 수지는 퇴비화할 수 있다. 이러한 이유로, 오일계 열가소성 수지가 전통적으로 사용되고 있는 적용분야를 PLA로 대체하는데 큰 관심이 있다. 이러한 목적을 위하여, 용기를 제조하기 위해 PLA 수지를 사출 스트레치 블로우 성형 방법에 사용하기 위한 시도가 수행되고 있다. 예를 들면, 미국 특허 제5,409,751호 참조. 그러나,

PLA 수지는 사출 스트레치 블로우 성형 방법으로 가공하기가 어려운데, 그 이유는 PLA 수지는 PET와 현저하게 다른 결정 특성 및 훨씬 작은 공정 윈도우(process window)를 갖는 경향이 있기 때문이다. 지금까지 PLA 수지는 높은 작업 속도에서 양호한 품질의 병을 가공하는 것이 어렵다는 것으로 판명되었다. 어떤 경우, 상기 수지는 전혀 블로우될 수 없다. 다른 경우, 상기 수지는 성형 방법 과정에서 백화되어, 투명하기 보다는 불투명한 용기를 형성하는 경향이 있다. 또 다른 경우, PLA 수지는 용기 벽 두께의 균일성이 상당히 결여된 용기를 형성하거나, 또는 낮은 충격 강도를 갖는 용기를 형성한다. 결과적으로, PLA 수지로부터 사출 스트레치 성형된 용기를 만들기 위해 사용되는 공정 윈도우가 매우 좁아져서, PLA 수지는 사출 스트레치 블로우 성형 방법에서 성공적으로 사용되지 않고 있다. 사출 스트레치 성형 방법에서 사용되는 다른 형태의 수지들도 때때로 유사한 문제에 부닥친다. 이들은 어떤 경우에는 코모노머(comonomer)를 폴리머 백본(backbone)에 삽입시키는 것과 같이 폴리머에 구조적인 변화를 만들도록 극복될 수 있다. 그러나, 이와 같은 변형은 유리 전이 온도, 용융 점도, 용해도, 투과도, 화학 저항성 또는 독성과 같은 다른 폴리머 특성을 변화시키는 경향이 있다. 이러한 이유로, 일반적으로 폴리머의 화학적 구조에 변화를 일으키는 것은 피하는 것이 바람직하다.

<6> PLA 수지가 양호한 품질의 용기를 생산하기 위해 양호한 작업 속도에서 사출 스트레치 블로우 성형 방법으로 용기를 생산하기 위해 사용될 수 있는 방법을 제공하는 것이 바람직할 것이다.

발명의 상세한 설명

<7> 본 발명은 한 측면에서 열가소성 수지 용기를 만들기 위한 사출 스트레치 블로우 성형 방법에 관한 것으로서, 열가소성 수지는 프리폼(preform)으로 성형되고, 상기 프리폼은 용기 주형에서 기계적으로 스트레치되고 블로우되어 상기 프리폼을 축 및 방사상으로 스트레치하여 용기를 형성하며, 상기에서 (1) 상기 열가소성 수지는 L 및 D 젓산 반복 단위를 갖는 코폴리머인 폴리젖산(PLA) 수지로서, 상기 L 또는 D 젓산 단위 중 하나는 주된 (predominant) 반복 단위이고, 상기 주된 반복 단위는 상기 젓산 반복 단위의 90 내지 99.5%를 구성하며, 및 (2) 축 및 방사상 스트레치 산물의 비율은 약 3 내지 약 17.5이다.

<8> 본 발명의 사출 스트레치 블로우 성형 방법은 아래에 상세하게 개시하는 바와 같이 1단계 또는 2단계 방법일 수 있다.

<9> 상기 에난티오머(enantiomer) 비율을 갖는 PLA 수지를 선별하는 것은, 짧은 순환 시간, 조절된 결정도, 양호한 투명성, 양호한 인성(toughness) 및 충격 저항성 및 균일한 벽 두께를 갖는 용기가 제조되도록 함으로써 ISBM 공정에 현저한 이점을 제공한다. 공정 윈도우는 상기 이성질체 비율을 갖는 PLA 수지와 함께 증가되며, 높은 작업 속도에서 양호한 품질의 용기를 생산하는 것을 보다 용이하게 한다.

<10> 용기는 본 발명에 따른 사출 스트레치 블로우 성형(ISBM) 공정을 이용하여 제조된다. ISBM 공정은 공지된 것으로서, 예를 들면 미국 특허 제5,409,751호에 개시되어 있다. 상기 방법은 먼저 속이 비고 최종 용기의 분획 치수를 갖는 프리폼 또는 "플러그(plug)"를 형성한다. 상기 프리폼을 주형에 삽입시키고, 이를 축(즉, 길이 방향) 및 방사상으로 스트레치시킴으로써 용기로 성형된다. 상기 축 스트레치는 미는 막대(pusher rod)를 상기 프리폼에 삽입시키고, 이를 상기 주형의 바닥 방향으로 기계적으로 연장시킴으로써 기계적으로 수행된다. 방사상 스트레치는 압축 가스를 상기 플러그 내로 사출하여 수지를 주형의 내표면과 접촉하도록 바깥쪽으로 밀어냄으로써 달성된다. 전형적으로, 1차로 증가된 가스를 사출함으로써 예비 방사상 스트레치가 수행된다. 이것은 스트레치 막대를 위한 공간을 만들어 이후 삽입될 수 있게 한다. 이후, 상기 프리폼은 스트레치되고, 이후 즉시 추가 가스가 불어 넣어져서 블로우 성형 작업을 완료하게 된다.

<11> 상기 축 스트레인(또는 축 스트레치 비율)은 전형적으로 약 1.5 내지 약 3.5이며, 특히 약 2 내지 약 3이다. 상기 축 스트레인은 프리폼 길이에 대한 상기 용기의 길이 비율로 간주된다. 상기 방사상, 또는 "후프(hoop)" 스트레인(또는 후프 스트레치 비율)은 전형적으로 약 2 내지 약 5, 특히 약 3 내지 약 5이며, 상기 용기의 원주에 대한 프리폼의 원주 비율로 간주된다. 후프 스트레인은 일반적으로 임의의 특정한 용기에 대해 고정되어 있지 않는데, 그 이유는 상기 용기가 일반적으로 일정한 원주를 갖고 있지 않기 때문이다. 달리 특정되지 않는다면, 후프 비율은 본 발명의 목적을 위해 상기 용기 측벽에 대한 평균 후프 비율을 의미한다.

<12> 지면(areal) 스트레인(또는 지면 스트레치 비율)은 축 스트레인과 후프 스트레인을 곱한 결과로서, 약 3 내지 약 15, 약 5 내지 약 12 또는 약 8 내지 약 11과 같이 전형적으로 약 3 내지 약 17.5 범위이다.

<13> ISBM 방법은 2가지 주된 형태로 나누어진다. 한가지 형태는 1단계 방법으로서, 상기 프리폼이 성형, 조절된 후, 프리폼이 그 연화 온도 아래로 냉각되기 전에 스트레치 블로우 성형 작업으로 전달된다. 다른 주된 형태의 ISBM 방법은 2단계 방법으로서, 상기 프리폼이 먼저 제조된다. 이 경우, 상기 프리폼은 스트레치 블로우 성형

단계를 수행하기 위해 재가열된다. 상기 2단계 방법은 상기 스트레치 블로우 성형 단계가 완료되기 위해 느린 사출 성형 작업에 의존하지 않기 때문에, 빠른 순환 시간을 갖는다는 이점이 있다. 그러나, 상기 2단계 방법은 상기 프리폼을 스트레치 블로우 성형 온도까지 재가열해야 한다는 문제점이 있다. 이것은 통상 프리폼의 외부에 복사 에너지를 부여하는 적외선 가열을 이용하여 수행된다. 이러한 기술을 이용하면 때때로 프리폼을 균일하게 가열하는 것이 어려우며, 주의깊게 수행되지 않으면 프리폼의 외부로부터 중심부 사이에 큰 온도 기울기 (gradient)가 존재할 수 있다. 통상, 조건들은 외부를 과열시키지 않으면서 프리폼 내부를 적당한 성형 온도까지 가열하도록 주의깊게 선택되어야만 한다. 그 결과, 상기 2단계 방법은 통상 1단계 방법보다 작은 작업 윈도우를 갖는다. 본 명세서에서 개시된 PLA 수지의 선택은 이러한 공정 윈도우를 넓히는 것으로 나타났다.

<14> 상기 2단계 방법에서, 프리폼은 일반적으로 상기 프리폼이 스트레치 및 블로우 되기에 충분히 유연하게 되는 온도까지 가열된다. 상기 온도는 일반적으로 PLA 수지의 유리 전이 온도(T_g) 초과이다. 바람직한 온도는 약 70 내지 약 120°C이며, 보다 바람직한 온도는 약 80 내지 100°C이다. 프리폼에 대해 보다 균일한 온도 기울기를 얻는 것을 돋기 위하여, 상기 프리폼은 상기 언급된 온도에서 짧은 기간 유지되어 온도가 평형화되도록 할 수 있다.

<15> 상기 2단계 방법에서의 성형 온도는 일반적으로 약 30 내지 약 60°C, 특히 약 35 내지 약 55°C와 같이 PLA 수지의 유리 전이 온도 미만이다. 더 큰 벽 두께가 요구되는 바닥과 같은 성형 부분은 약 0 내지 약 35°C, 특히 약 5 내지 약 20°C와 같이 더 낮은 온도에서 유지될 수 있다.

<16> 상기 1단계 방법에서, 사출 성형 방법으로부터의 프리폼은 스트레치 블로우 성형 단계로 전달되며, 상기 프리폼은 상기 프리폼이 스트레치 및 블로우 되기에 충분히 부드럽게 되는 온도, 즉 약 80 내지 약 120°C, 특히 약 80 내지 약 110°C와 같이 바람직하게는 수지의 T_g 를 초과한다. 상기 프리폼은 성형 전에 상기 온도에서 짧은 기간 유지시켜 상기 온도에서 평형화되도록 할 수 있다. 상기 1단계 방법에서의 성형 온도는 PLA 수지의 T_g 초과 또는 미만일 수 있다. 소위 "냉각 성형" 방법에서는 성형 온도는 상기 2단계 방법에서 사용되는 것과 유사하다. "고온 성형" 방법에 있어서, 상기 성형 온도는 약 65 내지 약 100°C와 같이 수지의 T_g 보다 다소 높게 유지된다. 상기 "고온 성형"에 있어서, 상기 성형된 부분은 상기 수지에 추가로 결정도를 부여하기 위해 성형이 완료된 후 가압하에 짧은 기간동안 유지될 수 있다(열 세팅). 상기 열 세팅은 양호한 투명도를 여전히 유지하면서 상기 성형된 용기의 치수 안정성 및 열 저항성을 개선하는 경향이 있다. 열 세팅 방법은 또한 상기 2단계 방법에서 사용될 수도 있지만, 이 경우에는 열 세팅 방법이 순환 시간을 증가시키는 경향이 있으므로 덜 자주 사용된다.

<17> 상기 1단계 또는 2단계 방법에 있어서, 블로우 가스 압력은 전형적으로 약 8 내지 약 45 바(bar)(약 0.8 내지 약 4.5 MPa)와 같이 약 5 내지 약 50 바(약 0.5 내지 약 5 MPa)의 범위이다. 통상 예비 방사성 스트레치에서는 저압의 가스를 사출하고, 이후 더욱 고압을 사출하여 블로우 방법을 완료하게 된다.

<18> 본 발명의 목적을 위하여, "폴리락타이드", "폴리젖산" 및 "PLA"라는 용어는 상호 교환가능하게 사용되고, $-OC(O)CH(CH_3)-$ 구조의 반복 단위를 갖는 폴리머를 나타내며, 상기 반복 단위가 그 폴리머 내에 형성되는 방법과는 무관하다. 상기 PLA 수지는 상기 반복 단위에 대해 적어도 95 중량% 또는 적어도 98 중량%와 같이 적어도 90 중량%를 포함하는 것이 바람직하다. 본 발명에서 사용되는 PLA 수지는 전형적으로 D 및 L 에난티오머 반복 단위 모두를 포함하는 랜덤(random) 폴리머이다. 1단계 ISBM 방법이 사용되는 경우, 주된 에난티오머는 상기 중합된 젖산 단위의 90 내지 99.5%를 구성하며, 다른 에난티오머는 중합된 젖산 단위의 0.5 내지 10%를 구성한다. 상기 1단계 방법을 위한 적합한 에난티오머 비율은, 예를 들면 92 내지 98%의 주된 에난티오머와 2 내지 8%의 다른 에난티오머, 94 내지 98%의 주된 에난티오머와 2 내지 6%의 다른 에난티오머, 또는 95 내지 97%의 주된 에난티오머와 3 내지 5%의 다른 에난티오머를 포함한다. 상기 PLA 수지가 중합된 L 젖산 단위를 주로 포함하는 것이 가장 바람직하지만, D 젖산 단위를 주로 포함하는 PLA 수지를 사용하는 것도 동일하게 본 발명의 범위 내에 속한다.

<19> 상기 PLA 수지는 평균 에난티오머 비율이 전술한 범위 내에 있는 PLA 수지들의 혼합물일 수 있다. 특히, 70:30 내지 95:5, 특히 80:20 내지 90:10의 에난티오머 비율을 갖는 한 수지와 95:5 이상, 특히 97:3 이상의 에난티오머 비율을 갖는 다른 수지의 혼합물이 유용하다. 상기 구성 수지의 비율은 상기 혼합물의 평균 에난티오머 비율이 전체적으로 상기에서 기재된 범위 내가 되도록 선택된다. 어떤 경우, 이러한 폴리머 혼합물을 사용하는 것은 감소된 수축성 및 감소된 스트레인 백화와 같은 특성의 개선을 이끄는 것으로 나타나 있다.

<20> 바람직한 PLA 수지는 락타이드의 폴리머 또는 코폴리머이다. 젖산과 같은 α -히드록시산은 2가지 광학 에난티

오며로 존재하며, 일반적으로 "D" 및 "L" 에난티오머로 불린다. D- 또는 L-젖산은 합성 방법에 의해 생산될 수 있으며, 발효 방법은 통상(항상 그런 것은 아님) L 에난티오머가 우세하게 생산되는 경향이 있다. 락타이드는 다양한 에난티오머 형태, 즉 2개의 L-젖산 분자의 이랑체인 "L-락타이드", 2개의 D-젖산 분자의 이랑체인 "D-락타이드" 및 1개의 L-젖산 분자와 1개의 D-젖산 분자로부터 형성되는 이랑체인 "메소(meso)-락타이드"로 유사하게 존재한다. 아울러, 약 126°C의 용융 온도를 갖는 L-락타이드 및 D-락타이드의 50/50 혼합물은 종종 "D,L-락타이드"로 불린다. 상기 락타이드 형태의 임의의 폴리머 또는 그 혼합물들은 상기 PLA 수지가 전술한 이성질체 비율을 갖는 한 본 발명에서 유용하다.

- <21> 바람직한 락타이드는 젖산을 중합하여 프리폴리머를 형성하고, 이후 상기 프리폴리머를 해중합하면서, 동시에 생성되는 락타이드를 중류함으로써 생산된다. 이러한 방법은 본 명세서에 참조로 포함되어 있는 그루버(Gruber) 등의 미국 특허 제5,274,073호에 개시되어 있다.
- <22> 상기 PLA 수지는 알킬렌 옥사이드(에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드, 부틸렌 옥사이드, 테트라메틸렌 옥사이드 등을 포함), 환형 락톤 또는 환형 카보네이트와 같이 락타이드 또는 젖산과 공중합가능한 다른 모노머 유래의 반복 단위를 추가로 포함할 수 있다. 상기 다른 모노머 유래의 반복 단위는 블록(block) 및/또는 랜덤 배열로 존재할 수 있다. 이러한 다른 반복 단위는 바람직하게는 상기 PLA 수지에 대해 0 내지 10 중량%, 특히 0 내지 5 중량%를 구성한다. 상기 PLA 수지는 일반적으로 이러한 다른 반복 단위가 결여되어 있다.
- <23> 또한, 상기 PLA 수지는 문자량을 조절하기 위해 중합 과정에 종종 사용되는 개시제 화합물의 잔기를 포함할 수 있다. 적합한 상기 개시제로는, 예를 들면 물, 알콜, 글리콜 에테르, (에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜, 글리세린, 트리메틸올프로판, 펜타에리트리톨, 히드록시-말단 부타디엔 폴리머 등과 같은) 다양한 형태의 폴리히드록시 화합물을 포함한다.
- <24> 상기 PLA 수지는 폴리스티렌 표준에 대해 GPC에 의해 측정할 때, 약 80,000 내지 150,000, 특히 약 95,000 내지 약 120,000의 수평균분자량을 갖는 것이 바람직하다. 상기 PLA 수지는 30°C에서 염화메틸렌으로 측정할 때, 약 3.4 내지 약 4.5, 특히 약 3.6 내지 약 4.2의 상대 점도를 보이는 것이 바람직하다.
- <25> 락타이드를 중합함으로써 PLA를 제조하기 위한 특히 바람직한 방법은 미국 특허 제5,247,059호, 제5,258,488호 및 제5,274,073호에 개시되어 있다. 상기 바람직한 중합 방법은 전형적으로 상기 폴리머의 자유 락타이드 함량을 바람직하게는 1 중량%, 더욱 바람직하게는 0.5 중량% 미만으로 감소시키는 탈휘발화 단계(devolatilization step)를 포함한다. 용융-안정성 락타이드 폴리머를 생산하기 위하여, 중합 방법의 마지막에 상기 촉매를 제거 또는 불활성화시키는 것이 바람직하다. 이것은 상기 촉매를 침전시키거나, 또는 상기 폴리머에 불활성화제를 유효량으로 첨가함으로써 수행될 수 있다. 촉매 불활성화는 바람직하게는 상기 탈휘발화 단계 이전에 불활성화제를 중합 용기에 첨가함으로써 적합하게 수행된다. 적합한 불활성화제로는 카르복시산, 특히 폴리아크릴산이 바람직하고; 헌더드(hindered) 알킬, 아릴 및 페놀릭 히드라지드; 지방족 및 방향족 모노- 및 디카르복시산의 아미드; 지방족 및 방향족 알데히드의 환형 아미드, 히드라존 및 비스-히드라존, 지방족 및 방향족 모노- 및 디카르복시산의 히드라지드, 비스-아크릴화된 히드라진 유도체, 포스파이트 화합물 및 이종환(heterocyclic) 화합물을 포함한다.
- <26> 상기 PLA 수지는 긴-사슬 분지를 도입하기 위해 변형될 수 있다. 상기 긴-사슬 분지는 폴리머의 용융 유동학(rheology), 특히 용융 강도를 개선시키는 것으로 알려져 있다. 긴-사슬 분지를 도입하는 다양한 방법이 개시되어 있으며, 락타이드를 에폭시화된 지방(fat) 또는 오일과 공중합시키는 방법(미국 특허 제5,359,026호에 개시됨) 또는 비시클릭 락톤 코모노머와 공중합시키는 방법(WO02/100921 A1); 상기 PLA 수지를 퍼옥사이드로 처리하는 방법(미국 특허 제5,594,095호 및 제5,798,435호에 개시됨), 및 중합시에 특정한 다관능성 개시제를 사용하는 것(스피누(Spinu)의 미국 특허 제5,210,108호 및 제5,225,521호, GB 2277324 및 EP 632 081에 개시됨)을 포함한다. 최근, 복수의 에폭시기를 포함하는 아크릴 폴리머 및 코폴리머가 PLA 수지용 분지화제(branching agent)로 유용하다는 것이 발견되었다. 이러한 폴리머 및 코폴리머의 예는 존슨 폴리머사의 상품명 존크릴(Joncryl)® 4368 및 존크릴® 4369로부터 상업적으로 가용하다.
- <27> 상기 PLA 수지는 항산화제, 보존제, 촉매 불활성화제, 안정제, 가소제, 충진제, 조핵제(nucleating agent), 모든 종류의 착색제 및 블로우제(blowing agent)를 포함하는 다양한 형태의 첨가제와 함께 제조될 수 있다. 투명한 병이 생산되는 바람직한 구현예에서, 상기 PLA 수지는 수지를 백화시키거나(결정화로 인함), 또는 불투명하게 만드는 첨가제가 없는 것이 바람직하다. 바람직한 첨가제는, 만일 매우 적은 양이 사용될 경우 백화 또는 불투명화를 유발하지 않으면서 적외선 복사를 흡수하고 프리폼 가열 속도를 증가시킴으로써 ISBM(특히 2단계) 방법을 도와주는 카본 블랙(carbon black)과 같은 미립자(particulate) 물질이다.

<28> 상기 PLA 수지는, 용기가 수분 및 다른 증기 전달에 대해 더욱 저항성을 갖도록 하는 배리어(barrier) 폴리머층을 갖는 프리폼 및 결과물 용기를 만들기 위하여, 배리어 특성을 갖는 폴리머와 함께 공사출될 수 있다. 적합한 배리어 특성을 갖는 폴리머의 예로는 폴리에틸렌 또는 에틸렌의 코폴리머, 폴리프로필렌 또는 프로필렌의 코폴리머, 염화 폴리비닐리덴 또는 염화 비닐리덴의 코폴리머, 에틸렌-비닐 알콜 코폴리머, 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리카보네이트, 폴리아미드 및 유사한 폴리머를 포함한다.

<29> 특히 관심이 있는 것은 본 발명을 이용하여 투명한 병을 생산하는 것이다. 투명도는 통상 % 헤이즈(haze)로 표시되며, ASTM D-1003에 따라 측정될 수 있다. 본 발명에 따라 생산되는 병은 20%보다 크지 않은 헤이즈를 갖는 것이 바람직하고, 15% 보다 크지 않는 것이 보다 바람직하며, 10% 보다 크지 않는 것이 보다 더 바람직하다.

실시예

<30> 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위해 제공되며, 그 범위를 제한할 의도는 아니다. 달리 나타내지 않는다면, 모든 부(part) 및 백분율은 중량 기준이다. 문자량은 폴리스티렌 표준에 대해 테트라히드로퓨란에서 GPC에 의해 결정된다.

실시예 1

<32> 1.5 ℓ의 병이 아래와 같이 2단계 ISBM 방법에 의해 다양한 PLA 수지로부터 제조된다. 상기 수지를 200 내지 210°C로 가열하고 이를 프리폼 주형 내로 사출함으로써 129 mm의 길이, 23 mm의 평균 직경 및 42 내지 44 그램의 중량을 갖는 프리폼이 사출 성형된다. 상기 성형 조건은 최소 부분 응력을 부여하고 헤이즈가 없는 투명한 부분을 생산하기 위해 최적화된다. 상기 성형된 프리폼은 별도의 단계인 스트레치 블로우 성형 전에 실온으로 냉각된다.

<33> 스트레치 블로우 몰딩은 대략 최대 속도로 시간당 2,400병을 생산할 수 있는 실험실 규모 장치에서 수행된다. 상기 프리폼은 적외선 램프로 약 98 내지 110°C의 온도까지 가열되고, 상기 주형내로 삽입되어, 약 10 바(1 MPa)의 압력에서 프리-블로우된 후, 38 바(3.8 MPa)의 압력에서 스트레치 및 블로우된다. 상기 주형의 바닥이 40°F(4°C)로 냉각된 것을 제외하면 주형 온도는 100°F(38°C)이다. 스트레치 비율은, 축 스트레치 비율 = 2.1; 후프 스트레치 비율 = 4.0; 지면 스트레치 비율 = 8.4 이다.

<34> 사용되는 PLA 수지는 아래와 같다:

<35> 1. 수지 1, 96.5% L- 및 3.5% D-락타이드의 코폴리머로서, 약 105,000의 수평균분자량을 가짐.

<36> 2. 수지 2, 96% L- 및 4% D-락타이드의 코폴리머로서, 약 105,000의 수평균분자량을 가짐.

<37> 상기 조건하에서, 수지 1 및 수지 2는 시간당 2,300 내지 2,400 병의 속도로 양호한 품질의 투명한 병을 잘 만든다.

실시예 2

<39> 16 온스의 탄산 소프트 음료 병이 아래와 같이 2단계 ISBM 방법에 의해 다양한 PLA 수지로부터 제조된다. 상기 수지를 205 내지 225°C로 가열하고 이를 프리폼 주형내로 사출함으로써 68.2 mm의 길이, 15.7 mm의 참조 내부 직경, 22.4 mm의 참조 외부 직경 및 ~24 그램의 중량을 갖는 프리폼이 사출 성형된다.

<40> 스트레치 블로우 몰딩은 대략 최대 속도로 시간당 1,200병을 생산할 수 있는 실험실 규모 장치에서 수행된다. 상기 프리폼은 적외선 램프로 약 85 내지 90°C의 온도까지 가열되고, 상기 주형 내로 삽입되어, 약 20 바(2 MPa)의 압력에서 프리-블로우된 후, 38 바(3.8 MPa)의 압력에서 스트레치 및 블로우된다. 상기 주형의 바닥이 40°F(4°C)로 냉각된 것을 제외하면 주형 온도는 120°F(49°C)이다. 스트레치 비율은, 축 스트레치 비율 = 2.2; 후프 스트레치 비율 = 3.7; 지면 스트레치 비율 = 8.1 이다.

<41> 이후, 프리폼 온도는 양호한 품질의 병이 상기 생산 속도에서 제조될 수 있는 각 수지에 대한 프리폼 온도 범위를 결정하기 위해 변화된다. 병의 품질은 응력 백화의 출현, 얇은 바닥벽, 얇은 측벽 및 바닥 중심에서의 수지 슬러그의 형성에 대해 상기 병을 조사함으로써 평가된다.

<42> 상기 수지는 아래와 같다:

<43> 수지 3: 96.8% L- 및 3.2% D-락타이드의 코폴리머로서, 약 102,000의 수평균분자량과 3.99의 상대 점도를 가짐.

<44> 수지 4: 95.9% L- 및 4.1% D-락타이드의 코폴리머로서, 약 103,500의 수평균분자량과 ~4.00의 상대 점도를 가

짐.

- <45> 수지 5: 95.1% L- 및 4.9% D-락타이드의 코폴리머로서, 약 101,000의 수평균분자량과 3.6의 상대 점도를 가짐.
- <46> 수지 6: 95.7% L- 및 4.3% D-락타이드의 코폴리머로서, 약 83,000의 수평균분자량과 3.29의 상대 점도를 가짐.
- <47> 수지 7: 95.3% L- 및 4.7% D-락타이드의 코폴리머로서, 약 80,000의 수평균분자량과 3.23의 상대 점도를 가짐.
- <48> 양호한 품질의 병이 수지 3 내지 수지 7의 각각을 사용하여 제조된다. 그러나, 공정 원도우 상의 현저한 차이가 발견된다. 수지 3 및 수지 4는 가장 넓은 공정 원도우를 나타내며, 모두 약 88 내지 95°C의 프리폼 온도에서 양호한 품질의 병을 생산한다. 가장 높은 D-이성질체 함량, 약간 낮은 분자량 및 상대적 점도를 갖는 수지 5는 약 87 내지 91.5°C의 공정 원도우, 즉 약 4.5°C 범위를 갖는다. 낮은 D-이성질체 함량을 갖지만 수지 5보다 작은 분자량을 갖는 수지 6 및 수지 7 또한 약 4.5 내지 5°C의 공정 원도우를 갖는다.

<49> 실시예 3

- <50> 82.5% L- 및 17.5% D-락타이드의 미립자 코폴리머가 98.6% L- 및 1.4% D-락타이드의 미립자 코폴리머와 건조 혼합된다. 출발 물질의 비율은 상기 혼합물이 96.8:3.2의 L- : D-에난티오머 평균 비율을 갖도록 선택된다.
- <51> 1 ℥의 곧은벽(straightwall) 병이 아래와 같이 2단계 ISBM 방법에 의해 다양한 PLA 수지로부터 제조된다. 29 그램의 중량을 갖는 프리폼이 사출 성형된다. 상기 성형된 프리폼은 별도의 단계인 스트레치 블로우 성형 전에 실온으로 냉각된다.
- <52> 스트레치 블로우 몰딩은 대략 시간당 1,200병을 생산할 수 있는 속도의 실험실 규모 장치에서 수행된다. 상기 프리폼은 적외선 램프로 약 83°C의 온도까지 가열되고, 상기 주형내로 삽입되며, 약 5 바(0.5 MPa)의 압력에서 프리-블로우된 후, 40 바(4 MPa)의 압력에서 스트레치 및 블로우된다. 상기 몰드 온도는 100°F(38°C)이다. 스트레치 비율은, 축 스트레치 비율 = 2.3; 후프 스트레치 비율 = 4.35; 지면 스트레치 비율 = 10.0 이다.
- <53> 대기(ambient) 상태에서 24시간 동안 숙성한 후, 10개의 병을 길이, 외경 및 가득채운(overfill) 부피에 대해 치수 측정한다. 이후, 상기 병을 100°F(38°C) 및 100% 상대 습도에서 24시간 방치한 후, 상기 치수를 재측정한다. 상기 병은 1.03%의 평균 수축을 나타낸다.
- <54> 96.8%의 L-에난티오머 및 3.2%의 D-에난티오머를 포함하는 단일한 PLA 수지가 사용된 것을 제외하고는 동일한 방식으로 제조된 병은 동일한 시험에서 1.19%의 수축을 나타낸다.
- <55> 이번에는 혼합된 수지 내에서 96:4의 L- : D-에난티오머 평균 비율을 갖도록 동일한 출발 수지의 혼합물을 이용하여 더 많은 병을 만든다. 상기 병들은 1.16%의 수축을 나타낸다. 96:4의 L- : D-에난티오머 비율을 갖는 단일한 PLA 수지를 사용하여 제조된 병은 1.32%의 수축을 나타낸다.
- <56> 본 발명의 사상을 벗어나지 않는 한 본 명세서에서 개시된 발명에 대해 다양한 변형이 수행될 수 있음이 인식될 것이며, 본 발명의 범위는 첨부된 청구의 범위에 의해 정의된다.