



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년07월08일

(11) 등록번호 10-1997949

(24) 등록일자 2019년07월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08L 67/00 (2006.01) C08J 5/00 (2006.01)

C08J 9/00 (2006.01) C08L 23/02 (2006.01)

C08L 33/04 (2006.01) C08L 67/04 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-7021996

(22) 출원일자(국제) 2013년01월28일

심사청구일자 2017년12월28일

(85) 번역문제출일자 2014년08월06일

(65) 공개번호 10-2014-0124765

(43) 공개일자 2014년10월27일

(86) 국제출원번호 PCT/IB2013/050731

(87) 국제공개번호 WO 2013/118021

국제공개일자 2013년08월15일

(30) 우선권주장

13/370,883 2012년02월10일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

JP2001049001 A*

JP2008285621 A*

JP2010280921 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

김벌리-클라크 월드와이드, 인크.

미국 위스콘신주 54956 니나 원체스터 로드 2300

(72) 발명자

솔 널 티

미국 54956 위스콘신주 니나 마라톤 애비뉴 2683

맥케닌니 라이언 제이

미국 54915 위스콘신주 애플تون 에이미 애비뉴 더
블유5466

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

양영준, 류현경

전체 청구항 수 : 총 19 항

심사관 : 한승수

(54) 발명의 명칭 저 밀도를 갖는 재생성 폴리에스테르 조성물

(57) 요 약

경질 재생성 폴리에스테르를 함유하고 공극이 형성된 구조 및 저 밀도를 갖는 열가소성 조성물이 제공된다. 이러한 구조를 달성하기 위해, 재생성 폴리에스테르를 중합체 개인화 첨가제와 블렌딩하여 전구 물질을 형성하고, 여기서 개인화 첨가제는 재생성 폴리에스테르의 연속적 매트릭스 내에 불연속적 물리적 도메인으로서 분산될 수 있다. 그 후에, 전구 물질을 폴리에스테르의 유리 전이 온도보다 낮은 온도에서 신장 또는 연신시킨다 (즉, "저온 연신"). 이는 불연속 도메인에 인접 위치하는 공극의 네트워크를 생성하고, 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. 본 발명의 발명자들은 또한 공극이 조성물 전체에 걸쳐서 실질적으로 균질한 방식으로 분포될 수 있음을 발견하였다.

(72) 발명자

에비 톰

미국 54942 위스콘신주 그린빌 문 쉐도우 드라이브
더블유6455

토플카라에프 바실리 에이

미국 54915 위스콘신주 애플تون 사우쓰 리 스트리트
1730

명세서

청구범위

청구항 1

0°C 이상의 유리 전이 온도를 갖는 1종 이상의 경질 재생성 폴리에스테르;

1종 이상의 중합체 강인화 첨가제, 및

재생성 폴리에스테르의 중량을 기준으로 0.5 중량% 내지 15 중량%의 양의 상간 개질제

를 포함하고,

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

1.4 g/cm³ 이하의 밀도를 가지며,

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

청구항 2

제1항에 있어서, 공극의 종횡비가 0.1 내지 1인 열가소성 조성물.

청구항 3

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

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 재생성 폴리에스테르가 폴리락트산인 열가소성 조성물.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 재생성 폴리에스테르의 용해도 파라미터 대 중합체 강인화 첨가제의 용해도 파라미터의 비율이 0.5 내지 1.5이고, 중합체 강인화 첨가제의 용융 유량 대 재생성 폴리에스테르의 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 열가소성 조성물.

청구항 6

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

청구항 7

제1항에 있어서, 상간 개질제가 40°C의 온도에서 측정하였을 때, 0.7 내지 200 센티스토크의 동점도를 갖는 것인 열가소성 조성물.

청구항 8

제1항에 있어서, 상간 개질제가 소수성인 열가소성 조성물.

청구항 9

제1항에 있어서, 상간 개질제가 실리콘, 실리콘-폴리에테르 공중합체, 지방족 폴리에스테르, 방향족 폴리에스테르, 알킬렌 글리콜, 알칸 디올, 아민 옥시드, 지방산 에스테르, 또는 이들의 조합인 열가소성 조성물.

청구항 10

제1항에 있어서, 중합체 강인화 첨가제가 재생성 폴리에스테르의 중량을 기준으로 1 중량% 내지 30 중량%를 구성하고, 상간 개질제가 재생성 폴리에스테르의 중량을 기준으로 1 중량% 내지 10 중량%를 구성하는 열가소성 조

성물.

청구항 11

제1항 또는 제2항에 있어서, 에폭시-관능성 (메트)아크릴 단량체 성분을 포함하는 폴리에폭시드 개질제를 포함하는 열가소성 조성물.

청구항 12

제1항 또는 제2항에 있어서, 재생성 폴리에스테르가 열가소성 조성물의 70 중량% 이상을 구성하는 것인 열가소성 조성물.

청구항 13

제1항 또는 제2항에 있어서, 0.1 이하의 푸아송(Poisson) 계수, 23°C에서 ASTM D256-10 (방법 A)에 따라 측정된 1 J/cm 이상의 아이조드 노치(Izod notched) 충격 강도, 23°C에서 ASTM D638-10에 따라 측정된 40% 이상의 파단시 인장 연신율, 또는 0.2 μm 이상의 평균 표면 조도를 나타내는 열가소성 조성물.

청구항 14

0°C 이상의 유리 전이 온도를 갖는 경질 재생성 폴리에스테르, 중합체 강인화 첨가제 및 폴리에스테르의 중량을 기준으로 0.5 중량% 내지 15 중량%의 양의 상간 개질제를 함유하는 블렌드를 형성하고;

블렌드로부터 전구 물질을 형성하고;

전구 물질을 재생성 폴리에스테르의 유리 전이 온도보다 낮은 온도에서 신장시켜, 복수 개의 공극을 함유하고 1.4 g/cm^3 이하의 밀도를 갖는 열가소성 조성물을 형성하는 것

을 포함하는, 성형 용품에 사용하기 위한 저 밀도 열가소성 조성물의 형성 방법.

청구항 15

제14항에 있어서, 열가소성 조성물을 용품의 형상으로 성형하는 것을 추가로 포함하는 방법.

청구항 16

제15항에 있어서, 성형 후에 조성물을 재생성 폴리에스테르의 유리 전이 온도보다 높은 온도에서 어닐링(annealing)하는 것을 추가로 포함하는 방법.

청구항 17

제14항에 있어서, 공극이 차지하는 조성물의 평균 부피%가 입방 센티미터 당 20% 내지 80%인 방법.

청구항 18

제14항에 있어서, 블렌드가 에폭시-관능성 (메트)아크릴 단량체 성분을 포함하는 폴리에폭시드 개질제를 포함하는 것인 방법.

청구항 19

제14항에 있어서, 블렌드가 기상 발포제를 함유하지 않는 것인 방법.

청구항 20

삭제

발명의 설명

기술 분야

배경 기술

[0001]

용기, 의료 기구 등을 비롯하여, 그 특성이 비교적 경질인 플라스틱 용품을 형성하기 위해 성형 공정이 통상 사용된다. 예를 들어, 예비-가습화된 와이프(wipe)의 적층물 또는 룰을 위한 용기는 일반적으로 사출 성형에 의해 형성된다. 그러나, 이러한 용기와 관련된 한 문제점은 성형 물질이 종종 재생성이 아닌 합성 폴리올레핀 폴리올레핀 (예를 들어, 폴리프로필렌 또는 HDPE)으로부터 형성된다는 점이다. 그에 따라, 이러한 용도 및 기타 용도로 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 감소시키는데 도움을 주기 위해, 기상 발포제가 때로는 어느 정도의 다공성을 갖는 셀형 "발포" 구조를 생성하는데 도움을 주기 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 강성도 및 인장 탄성률을 나타냄과 동시에 비교적 낮은 내충격성 및 낮은 연성/파단 연신율을 갖는다. 예를 들어, 폴리락트산은 약 59°C의 유리 전이 온도 및 약 2 GPa 이상의 인장 탄성률을 갖는다. 그러나, PLA 물질의 인장 연신율 (파단시)은 단지 약 5%이고, 노치(notched) 충격 강도는 단지 약 0.22 J/cm²이다. 이러한 낮은 충격 강도 및 인장 연신율 값은 물질 강성도와 충격 강도 사이의 양호한 균형이 요구되는 사출 성형품에서의 이러한 중합체의 사용을 유의하게 제한한다.

[0002]

그러므로, 응력에 적용되었을 때 높은 내파손성을 또한 나타낼 수 있는 저 밀도 재생성 폴리에스테르 조성물이 현재 요구되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0003]

본 발명의 한 실시양태에 따라서, 약 0°C 이상의 유리 전이 온도를 갖는 1종 이상의 경질 재생성 폴리에스테르 및 1종 이상의 중합체 강인화 첨가제를 포함하는 열가소성 조성물이 개시된다. 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. 열가소성 조성물은 약 1.4 g/cm³ 이하의 밀도를 갖는다. 공극이 차지하는 조성물의 평균 부피%는 입방 센티미터 당 약 20% 내지 약 80%이다.

[0004]

본 발명의 또 다른 실시양태에 따라서, 성형 용품에 사용하기 위한 저 밀도 열가소성 조성물의 형성 방법이 개시된다. 상기 방법은 경질 재생성 폴리에스테르 및 중합체 강인화 첨가제를 함유하는 블렌드를 형성하는 것을 포함하고, 여기서 경질 재생성 폴리에스테르는 약 0°C 이상의 유리 전이 온도를 갖는다. 블렌드를 전구 물질의 형상으로 형성한다. 전구 물질을 재생성 폴리에스테르의 유리 전이 온도보다 낮은 온도에서 신장시켜 복수 개의 공극을 함유하고 약 1.4 g/cm³ 이하의 밀도를 갖는 열가소성 조성물을 형성한다.

[0005]

본 발명의 기타 특징 및 측면이 하기에서 더욱 상세히 논의된다.

도면의 간단한 설명

[0006]

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 본 발명에서 사용되는 사출 성형 장치의 한 실시양태의 개략도이고;

도 2는 저온 연신 및 산소 플라즈마 에칭(etching) 후의 실시예 7 샘플의 SEM 현미경 사진이고;

도 3은 저온 연신 및 충격 테스트 후의 실시예 8 샘플의 SEM 현미경 사진이고;

도 4는 저온 연신 전의 실시예 11 샘플의 SEM 현미경 사진이고;

도 5는 저온 연신 후의 실시예 11 샘플의 SEM 현미경 사진이고;

도 6은 저온 연신 및 산소 플라즈마 에칭 후의 실시예 11 샘플의 SEM 현미경 사진이다.

본 명세서 및 도면에서 도면 부호의 반복적인 사용은 본 발명의 동일하거나 유사한 특징부 또는 요소를 나타내

려는 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0007] 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.

[0008] 일반적으로 말하자면, 본 발명은 경질 재생성 폴리에스테르를 함유하고 공극이 형성된 구조 및 저 밀도를 갖는 열가소성 조성물에 관한 것이다. 이러한 구조를 달성하기 위해, 재생성 폴리에스테르를 중합체 개인화 첨가제와 블렌딩하여 전구 물질을 형성하고, 여기서 개인화 첨가제는 재생성 폴리에스테르의 연속적 매트릭스 내에 불연속적 물리적 도메인으로서 분산될 수 있다. 그 후에, 전구 물질을 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 생각한다. 이는 불연속 도메인에 인접 위치하는 공극의 네트워크 (예를 들어, 공극, 나노-공극, 또는 이들의 조합)를 생성하고, 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.

[0009] 열가소성 조성물의 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 높다. 이러한 높은 공극 부피는 물질의 밀도를 상당히 낮출 수 있다. 예를 들어, 조성물은 입방 센티미터 당 약 1.4 그램 (g/cm^3) 이하, 일부 실시양태에서는 약 $1.1 \text{ g}/\text{cm}^3$ 이하, 일부 실시양태에서는 약 $0.4 \text{ g}/\text{cm}^3$ 내지 약 $1.0 \text{ g}/\text{cm}^3$, 또한 일부 실시양태에서는 약 $0.5 \text{ g}/\text{cm}^3$ 내지 약 $0.95 \text{ g}/\text{cm}^3$ 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 소산 및 상당한 충격 강도 향상을 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.

[0010] 본 발명의 다양한 실시양태가 이제부터 더욱 상세하게 기재될 것이다.

I. 열가소성 조성물

A. 재생성 폴리에스테르

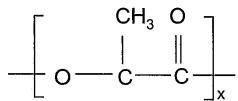
[0013] 재생성 폴리에스테르는 전형적으로 열가소성 조성물의 약 70 중량% 내지 약 99 중량%, 일부 실시양태에서는 약 75 중량% 내지 약 98 중량%, 또한 일부 실시양태에서는 약 80 중량% 내지 약 95 중량%를 구성한다. 임의의 다양한 재생성 폴리에스테르, 예컨대 지방족 폴리에스테르, 예컨대 폴리카프로락톤, 폴리에스테르아미드, 폴리락트산 (PLA) 및 그의 공중합체, 폴리글리콜산, 폴리알킬렌 카르보네이트 (예를 들어, 폴리에틸렌 카르보네이트), 폴리-3-히드록시부티레이트 (PHB), 폴리-3-히드록시발레레이트 (PHV), 폴리-3-히드록시부티레이트-코-4-히드록시부티레이트, 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.

[0014] 전형적으로, 열가소성 조성물은 그 특성이 경질이고, 따라서 비교적 높은 유리 전이 온도를 갖는 1종 이상의 재

생성 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°C일 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°C의 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.

[0015] 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. 소량의 쇄 연장제 (예를 들어, 디이소시아네이트 화합물, 예폭시 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.

[0016] 한 특정 실시양태에서, 폴리락트산은 하기의 일반 구조를 갖는다:



[0017] [0018] 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 미쓰이 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, 이를 특허는 모든 목적을 위해 그 전문이 본원에 참조로 포함된다.

[0019] 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.

[0020] 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 겉보기 점도를 가질 수 있고, 이는 190°C의 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°C에서 측정된 것이다.

[0021] 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 초과의 수분 함량을 갖는다. 수분 함량은 당업계에 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 장인화 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°C 내지 약 100°C, 또한 일부 실시양태에서는 약 70°C 내지 약 80°C의 온도에서 발생할 수 있다.

[0022] B. 중합체 장인화 첨가제

[0023] 상기에서 나타낸 바와 같이, 본 발명의 열가소성 조성물은 중합체 장인화 첨가제를 또한 함유한다. 그의 중합체 특성 때문에, 장인화 첨가제는 열가소성 조성물의 용융 강도 및 안정성 개선에 도움이 될 수 있는, 비교적 높은 분자량을 갖는다. 필수적인 것은 아니지만, 중합체 장인화 첨가제는 일반적으로 재생성 폴리에스테르와 비혼화성일 수 있다. 이러한 방식으로, 장인화 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 포집부 및 그 주변에서 전단 구역을 허용할 정도로 충분히 크다.

[0024] 중합체가 비혼화성일 수 있지만, 장인화 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 가능성은 감소한다. 이와 관련해서, 재생성 폴리에스테르의 용해도 파라미터 대 장인화 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 장인화 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 "힐데브랜드(Hildebrand) 용해도 파라미터"를 지칭하는 것으로서, 응집 에너지 밀도의 제곱근이고 하기 방정식에 따라 계산된다:

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

[0025] 여기서,

[0026] ΔH_v 는 증발열이고,

[0027] R은 이상 기체 상수이고,

[0028] T는 온도이고,

[0029] V_m 은 문자 부피이다.

[0030] [0031] 수많은 중합체에 대한 힐데브랜드 용해도 파라미터가, 본원에 참조로 포함되는 문헌 [Solubility Handbook of Plastics, by Wyeych (2004)]으로부터 제공될 수 있다.

[0032] 중합체 장인화 첨가제는 또한 불연속 도메인 및 생성 공극이 적절하게 유지될 수 있도록 보장하는 특정 용융 유량 (또는 점도)을 가질 수 있다. 예를 들어, 장인화 첨가제의 용융 유량이 너무 높으면, 장인화 첨가제는 연속상을 통해 유동하여 연속상 전체에 걸쳐 조절 불가능하게 분산되는 경향이 있다. 이는 유지되기 어렵고 또한 조기에 파괴되기 쉬운 층상 또는 판상 도메인을 초래한다. 반대로, 장인화 첨가제의 용융 유량이 너무 낮으면, 장인화 첨가제는 서로 뭉쳐져서 매우 큰 타원형 도메인을 형성하는 경향이 있고, 이것은 블렌딩 동안에 분산되기 어렵다. 이는 장인화 첨가제가 연속상 전체에 걸쳐 불균일하게 분포되도록 할 수 있다. 이와 관련해서, 본 발명의 발명자들은 장인화 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 장인화 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°C에서 측정된 것이다.

[0033] 상기에서 언급한 성질 이외에도, 중합체 장인화 첨가제의 기계적 특징이 또한 인성의 바람직한 증가를 달성하도록

록 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 조성 물이 그렇지 않은 경우의 경질 폴리에스테르 수지보다 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 대강인화 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, 폴리락트산의 탄성 계수는 전형적으로 약 800 MPa 내지 약 2000 MPa이다.

[0034] 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.

[0035] 상기에 명시된 성질을 갖는 매우 다양한 중합체 첨가제가 사용될 수 있지만, 이러한 중합체의 특히 적합한 예는, 예를 들어 폴리올레핀 (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 폴리올레핀은, 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.

[0036] 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°C 내지 약 170°C의 융점을 가질 수 있다.

[0037] 또 다른 실시양태에서, 폴리올레핀은 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.

[0038] 본 발명에서 사용되는 올레핀 공중합체의 예는 미국 텍사스주 휴스톤에 소재하는 엑손모바일 케미컬 컴파니 (ExxonMobil Chemical Company)로부터 익색트(EXACT)TM라는 상품명으로 시판되는 에틸렌-기재 공중합체를 포함한다. 다른 적합한 에틸렌 공중합체는 미국 미시건주 미들랜드에 소재하는 다우 케미컬 컴파니(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 특히는 모든 목적을 위해 그 전문이 본원에 참조로 포함된다. 적합한 프로필렌 공중합체는 또한 미국 텍사스주 휴스톤에 소재하는 엑손모바일 케미컬 컴파니로부터 비스타맥스(VISTAMAXX)TM라는 상품명으로; 벨기에 펠루이에

소재하는 아토피나 케미컬즈(Atofina Chemicals)로부터 피나(FINA)TM (예를 들어, 8573)라는 상품명으로; 미쓰이 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 특히 6,500,563 (Datta, et al.); 5,539,056 (Yang, et al.); 및 5,596,052 (Resconi, et al.)에 개시되어 있으며, 이를 특허는 모든 목적을 위해 그 전문이 본원에 참조로 포함된다.

[0039] 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 쇄 내에 랜덤하게 분포되고 상이한 분자량 분획들에 걸쳐 균일하게 분포된 에틸렌 공중합체를 생성한다. 메탈로센-촉매화 폴리올레핀은, 예를 들어 미국 특히 5,571,619 (McAlpin et al.); 5,322,728 (Davis et al.); 5,472,775 (Obijeski et al.); 5,272,236 (Lai et al.); 및 6,090,325 (Wheat, et al.)에 개시되어 있고, 이를 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(인테닐)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 분포, 및 조절된 이소택틱성을 가질 수 있다.

[0040] 사용 물질과 상관없이, 열가소성 조성을 중의 중합체 장인화 첨가제의 상대 백분율은 생성 조성물의 재생성에 유의하게 영향을 미치지 않으면서 바람직한 성질을 달성하도록 선택된다. 예를 들어, 장인화 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 조성을 중의 장인화 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.

C. 상간(interphase) 개질제

[0042] 장인화 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 장인화 첨가제에 대하여 친화성을 가져 재생성 폴리에스테르와 장인화 첨가제 사이의 계면 장력을 변화시킨다. 폴리에스테르와 장인화 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.

[0043] 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.

[0044] 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.

[0045] 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 동일 할 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°C 내지 약 80°C, 일부 실시양태에서는 약 40°C 내지 약 80°C, 또한 일부 실시양태에서는 약 50°C 내지 약 65°C의 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°C의 온도에서 측정된 것이다.

D. 상용화제

[0046] 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 폴리우레тан, 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.

[0047] 상용화제의 관능기는 분자에 극성 세그먼트를 제공하는 임의의 기일 수 있다. 특히 적합한 관능기는 말레산 무수물, 말레산, 푸마르산, 말레이미드, 말레산 히드라지드, 말레산 무수물과 디아민의 반응 생성물, 메틸나디산 무수물, 디클로로말레산 무수물, 말레산 아미드 등이다. 말레산 무수물 개질된 폴리올레핀이 본 발명에서 사용하기에 특히 적합하다. 이러한 개질된 폴리올레핀은 전형적으로 말레산 무수물을 중합체 백본(backbone) 물질 상에 그라프팅함으로써 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, 말레에이트화된 폴리올레핀은 또한 캠투라 코포레이션(Chemtura Corp.)으로부터 폴리본드(Polybond)®라는 상품명으로, 또한 이스트만 케미컬 캄파니(Eastman Chemical Company)로부터 이스트만 G 시리즈라는 상품명으로 시판되고 있다.

[0048] 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 쇄 연장, 측쇄 분지화, 그라프팅, 공중합체 형성 등을 포함할 수 있다. 예를 들어, 쇄 연장은 다양한 반응 경로를 통해 발생할 수 있다. 예를 들어, 개질

제는 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 물질로 성형하기가 어려울 수 있다.

[0050] 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.

[0051] 폴리에폭시드는 말단 에폭시 기, 골격 옥시란 단위, 및/또는 펜던트(pendent) 에폭시 기를 함유하는 선형 또는 분지형의, 단일중합체 또는 공중합체 (예를 들어, 랜덤, 그라프트, 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.

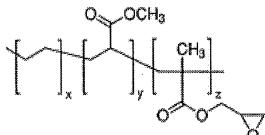
[0052] 폴리에폭시드는 상기에서 나타낸 바와 같이, 전형적으로 비교적 높은 분자량을 가지므로, 재생성 폴리에스테르의 쇄 연장을 초래할 뿐만 아니라, 바람직한 블렌드 형태를 달성하는 데에 도움이 될 수 있다. 따라서, 중합체의 그에 따른 용융 유량은 전형적으로 약 10 내지 약 200 그램/10분, 일부 실시양태에서는 약 40 내지 약 150 그램/10분, 또한 일부 실시양태에서는 약 60 내지 약 120 그램/10분의 범위 내에 있고, 이는 2160 그램의 하중 하에 190°C의 온도에서 측정된 것이다.

[0053] 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-옥тен; 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.

[0054] 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, 시클로펜틸 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, 시클로펜틸 메타크릴레이트, 2-에톡시에틸 메타크릴레이트, 이소보르닐 메타크릴레이트

등 뿐만 아니라, 이들의 조합을 포함할 수 있다.

[0055] 본 발명의 특히 바람직한 한 실시양태에서, 폴리에폭시드 개질체는 에폭시-관능성 (메트)아크릴 단량체 성분, α -올레핀 단량체 성분, 및 비-에폭시 관능성 (메트)아크릴 단량체 성분으로부터 형성된 삼원공중합체이다. 예를 들어, 폴리에폭시드 개질체는 하기 구조를 갖는 폴리(에틸렌-코-메틸아크릴레이트-코-글리시딜 메타크릴레이트)일 수 있다:



[0056] [0057] 식 중, x, y, 및 z는 1 이상이다.

[0058] 에폭시 관능성 단량체는 다양한 공지된 기술을 사용하여 중합체로 형성될 수 있다. 예를 들어, 극성 관능기를 함유하는 단량체를 중합체 백분 상에 그라프팅시켜 그라프트 공중합체를 형성할 수 있다. 이러한 그라프팅 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.

[0059] 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 개질체가 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 개질체의 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.

[0060] 폴리에폭시드 개질체를 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 성형이 제한될 수 있음을 발견하였다. 따라서, 폴리에폭시드 개질체는 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 개질체는 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.

[0061] 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 개질체에 대하여 상기에서 언급한 농도 내에서 사용될 수 있다. 한 특정 실시양태에서, 옥사졸린 고리-함유 단량체로 그라프팅된 폴리올레핀인 옥사졸린-그라프팅된 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, 운데실-2-옥

사졸린, 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.

[0062] E. 기타 성분

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, 하기와 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, 기핵제 (예를 들어, 탄산칼슘 등), 미립자, 및 열가소성 조성물의 가공성을 향상시키기 위해 첨가되는 기타 물질을 비제한적으로 포함한다.

[0064] II. 전구 물질의 형성

상기에 나타낸 바와 같이, 본 발명의 열가소성 조성물은 일반적으로 경질 재생성 폴리에스테르, 중합체 강인화첨가제, 및 기타 임의적인 성분을 함유하는 전구 물질의 저온 연신에 의해 형성된다. 전구 물질을 형성하기 위해, 성분들은 전형적으로 다양한 공지된 기술을 사용하여 함께 블렌딩된다. 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, 밴버리(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 위너 앤드 플라이더러 코포레이션(Werner & Pfleiderer Corporation)으로부터 입수가능한 ZSK-30 압출기 또는 영국 스톤에 소재하는 씨모 일렉트론 코포레이션(Thermo Electron Corp.)으로부터 입수가능한 씨모 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.

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 내지 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.

[0067] 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°C 내지 약 260°C, 일부 실시양태에서는 약 185°C 내지 약 250°C, 또한 일부 실시양태에서는 약 190°C 내지 약 240°C의 온도에서 발생한다. 또한, 용융 가공 동안의 겉보기 전단 속도는 약 10초⁻¹ 내지 약 3000초⁻¹, 일부 실시

양태에서는 약 50초^{-1} 내지 약 2000초^{-1} , 또한 일부 실시양태에서는 약 100초^{-1} 내지 약 1200초^{-1} 의 범위일 수 있다. 곁보기 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.

[0068] 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 계로의 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 혼가제를 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 색손(Saxon), 둘마지(Dulmase), 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.

[0069] 블렌딩되었으면, 생성 물질은 압출, 프로파일 압출, 필름 캐스팅(casting), 블로잉(blowing), 열성형, 사출 성형, 압축 성형, 회전 성형 등과 같은 다양한 공지된 기술을 사용하여 전구 물질로 형성될 수 있다. 한 실시양태에서, 예를 들어, 전구 물질은 약 1 내지 약 5000 마이크로미터, 일부 실시양태에서는 약 2 내지 약 4000 마이크로미터, 일부 실시양태에서는 약 5 내지 약 2500 마이크로미터, 또한 일부 실시양태에서는 약 10 내지 약 500 마이크로미터의 두께를 갖는 시트의 형태이다.

[0070] 전구 물질의 특정한 특성에 상관없이, 공극이 형성된 네트워크 구조는 재생성 폴리에스테르의 유리 전이 온도보다 낮은 온도에서 신장시킴으로써 도입된다. 신장은 세로 방향 (예를 들어, 종방향), 가로 방향 (예를 들어, 횡방향), 또는 이들의 조합으로 발생할 수 있다. 필수적인 것은 아니지만, 전구 물질은 별도의 가공을 위해 그 것을 제거할 필요 없이 인라인(in-line) 신장될 수 있다. 다양한 신장 기술, 예컨대 인장 프레임 연신, 이축 연신, 다축 연신, 프로파일 연신, 저온 공기 연신, 진공 연신 등이 이용될 수 있다. 예를 들어, 전구 물질은 상이한 회전 속도로 회전하는 를에 의해 세로 방향으로 연신될 수 있다.

[0071] 신장도는 일반적으로 본 발명에서 바람직한 공극 네트워크가 달성되지만, 전구 물질이 상당한 정도로 네킹(necking)되는 정도까지는 아님을 보장하도록 선택된다. 이와 관련해서, 전구 물질은 전형적으로 약 1.1 내지 약 3.0, 일부 실시양태에서는 약 1.2 내지 약 2.0, 또한 일부 실시양태에서는 약 1.3 내지 약 1.8의 연신비까지 신장된다 (예를 들어, 종방향). 연신비는 신장된 물질의 길이를 신장 전의 길이로 나누어 결정할 수 있다. 연신비는 또한 바람직한 성질, 예컨대 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 변형률을 달성하는 데에 도움이 되도록 달라질 수 있다. 전구 물질은 일반적으로 신장 동안에 재생성 폴리에스테르의 유리 온도보다 낮은 온도에서 유지된다. 이는 특히 폴리에스테르 쇄가, 공극이 형성된 네트워크가 불안정해질 정도까지는 변경되지 않음을 보장하는 데에 도움이 된다. 전형적으로, 전구 물질은 유리 전이 온도보다 약 10°C 이상, 일부 실시양태에서는 약 20°C 이상, 또한 일부 실시양태에서는 약 30°C 이상 낮은 온도에서 신장된다. 예를 들어, 전구 물질은 약 0°C 내지 약 50°C, 일부 실시양태에서는 약 15°C 내지 약 40°C, 또한 일부 실시양태에서는 약 20°C 내지 약 30°C의 온도에서 신장될 수 있다. 필요에 따라, 전구 물질은 외부 열 (예를 들어, 가열된 를)의 적용 없이 신장된다.

[0072] 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 내

지 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.

[0073] 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.

[0074] 저온 연신으로부터 달성된 공극이 형성된 길쭉한 형상을 갖는 도메인 구조의 결과로서, 본 발명의 발명자들은 생성 조성물이 세로 방향으로 연신되었을 때 그 부피가 균일하게 팽창할 수 있음을 발견하였고, 이는 하기 방정식에 따라 결정된 낮은 "푸아송(Poisson) 계수"로 반영된다:

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

[0075] 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 측방향 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.

[0076] 본 발명에 의해 달성된 초저밀도에서도, 생성된 열가소성 조성물은 그의 특이한 구조 및 형태 때문에 우수한 기계적 성질을 갖는다. 실제로, 열가소성 조성물은 통상의 조성물보다 상당히 높은 충격 강도와 같은 특정 성질을 가질 수 있다. 예를 들어, 열가소성 조성물은 센티미터 당 약 1 줄 ("J/cm") 이상, 일부 실시양태에서는 약 3 J/cm 이상, 또한 일부 실시양태에서는 약 5 J/cm 내지 약 15 J/cm의 아이조드(Izod) 노치 충격 강도를 가질 수 있으며, 이는 23°C에서 ASTM D256-10 (방법 A)에 따라 측정된 것이다. 과단시 인장 연신율은 또한 비교적 높을 수 있는데, 예컨대 약 40% 이상, 일부 실시양태에서는 약 60% 이상, 또한 일부 실시양태에서는 약 70% 내지 약 300%일 수 있다. 본 발명의 발명자들은 매우 높은 충격 강도 및 인장 연신율을 달성함과 동시에, 다른 기계적 성질에는 악영향을 미치지 않음을 발견하였다. 예를 들어, 조성물은 약 10 내지 약 65 메가파스칼 ("MPa"), 일부 실시양태에서는 약 15 내지 약 55 MPa, 또한 일부 실시양태에서는 약 25 내지 약 50 MPa의 퍼크 응력; 약 10 내지 약 65 MPa, 일부 실시양태에서는 약 15 내지 약 60 MPa, 또한 일부 실시양태에서는 약 20 내지 약 55 MPa의 퍼단 응력; 및/또는 약 50 내지 약 3800 MPa, 일부 실시양태에서는 약 100 MPa 내지 약 1500 MPa, 또한 일부 실시양태에서는 약 200 MPa 내지 약 1000 MPa의 인장 탄성률을 나타낼 수 있다. 인장 성질은 23°C에서 ASTM D638-10에 따라 측정할 수 있다.

[0077] 본 발명의 또 다른 이점은 공극이 형성된 구조가 전구 물질보다 높은 표면 조도를 가질 수 있으며, 이는 생성 용품의 촉감 및 부드러움을 개선할 수 있다는 점이다. 예를 들어, 공극이 형성된 구조는 약 0.2 μm 이상, 일부 실시양태에서는 약 0.3 μm 이상, 또한 일부 실시양태에서는 약 0.5 내지 약 1.5 μm 의 평균 표면 조도를 가질 수 있다. 평균 표면 조도는 하기에 기재된 바와 같이 표면 형태 프로파일로부터 측정할 수 있고, 일반적으로 조도 프로파일 값의 절대 값의 산술 평균으로서 계산된다. 이러한 측정 및 계산은 ISO 25178에 따라 수행할 수 있다.

III. 성형 용품

[0078] 본 발명의 저온 연신된 열가소성 조성물은 그의 특이하고 유익한 성질 때문에, 성형 용품, 및 특히 비교적 얇은 두께를 갖는 용품에 사용하기에 매우 적합하다. 예를 들어, 용품은 약 100 마이크로미터 내지 약 50 밀리미터,

일부 실시양태에서는 약 200 마이크로미터 내지 약 10 밀리미터, 일부 실시양태에서는 약 400 마이크로미터 내지 약 5 밀리미터, 또한 일부 실시양태에서는 약 500 마이크로미터 내지 약 2 밀리미터의 두께를 가질 수 있다.

[0081] 성형 용품은 당업계에 공지된 다양한 기술, 예컨대 프로파일 압출, 압출 블로잉 성형, 사출 성형, 회전 성형, 압축 성형 등 및 이들의 조합에 의해 형성될 수 있다. 선택된 공정에 상관없이, 저온 연신된 조성물은 용품을 형성하기 위해 단독으로 사용될 수 있거나, 또는 성형 용품을 형성하기 위해 다른 중합체 성분과 조합되어 사용될 수 있다. 예를 들어, 조성물은 코어로서 프로파일 압출될 수 있고, 반면에 다른 중합체(들)가 "표면(skin)" 또는 외부 층으로서 압출될 수 있다. 또 다른 실시양태에서, 다른 중합체(들)는 사출 성형 공정 동안에 몰드(mold)로 주입되거나 전달되어 코어 둘레에서 표면 층을 형성할 수 있다. 공동-사출, 샌드위치(sandwich) 또는 2-성분 성형에 적합한 기기의 예는 프레스마 코포레이션(Presma Corp.), 노쓰이스트 몰드 앤드 플라스틱스, 인크.(Northeast Mold & Plastics, Inc.)에 의해 제작된 기기를 포함한다. 필수적인 것은 아니지만, 성형 용품의 코어는 전형적으로 본 발명의 저온 연신된 조성물로부터 형성되고, 표면 층은 전형적으로 의도된 용도를 위해 표면 및 벌크 및 결합 성질을 향상시키는 다른 중합체(예를 들어, 폴리올레핀, 폴리에스테르, 폴리아미드 등)로부터 형성된다.

[0082] 도 1을 참조하면, 예를 들어, 본 발명에서 이용가능한 단일-성분 사출 성형 장치 또는 도구(10)의 한 특정 실시양태가 보다 상세히 도시되어 있다. 이 실시양태에서, 장치(10)는 제1 몰드 베이스(12) 및 제2 몰드 베이스(14)를 포함하고, 이들은 함께 용품 또는 요소-한정 몰드 공동(16)을 한정한다. 몰드 베이스(12 및 14)는 각각 하나 이상의 냉각 라인(18)을 포함하고, 이를 통해 냉각액, 예컨대 물이 유동하여 사용 중에 장치(10)를 냉각시킨다. 성형 장치(10)는 또한 제1 반몰드(12)의 외부 표면(20)으로부터 스프루(sprue; 22)를 통과해 용품-한정 몰드 공동(16)까지 연장되는 수지 유로를 포함한다. 수지 유로는 또한 러너(runner) 및 게이트(gate)를 포함할 수 있고, 이를 둘은 단순화를 위해 도시되지 않았다. 성형 장치(10)는 또한 도 1에 나타낸 바와 같이, 장치(10)의 폐쇄 위치에서 용품-한정 공동(16)을 한정하는 데에 도움이 되는, 제2 반몰드(14) 내에 슬라이딩 가능하게 고정된 하나 이상의 이젝터 핀(ejector pin; 24)을 포함한다. 이젝터 핀(24)은 성형 장치(10)의 개방 위치에서 용품-한정 공동(16)으로부터 성형된 용품 또는 요소를 제거하기 위해 널리 공지된 방식으로 작동한다.

[0083] 저온 연신된 조성물은 당업계에 공지된 기술을 사용하여 성형 장치(10)에 직접 주입될 수 있다. 예를 들어, 조성물은 회전하는 스크류(도시되지 않았음)를 함유하는 배럴에 부착된 공급 호퍼(feed hopper)에 시트의 형태로 공급될 수 있다. 스크류가 회전할 때, 시트가 정방향으로 이동하고 극한의 압력 및 마찰을 받게 됨으로써, 열이 발생하여 중합체를 용융시킨다. 배럴의 외측에 부착된 전열기 밴드(도시되지 않았음)가 또한 용융 공정 동안에 가열 및 온도 조절을 보조할 수 있다. 예를 들어, 밴드는 약 200°C 내지 약 260°C, 일부 실시양태에서는 약 230°C 내지 약 255°C, 또한 일부 실시양태에서는 약 240°C 내지 약 250°C의 온도까지 가열될 수 있다. 성형 공동(16)으로 들어갈 때, 조성물은 라인(18)을 통해 유동하는 냉각액에 의해 고화된다. 냉각액은, 예를 들어 약 5°C 내지 약 50°C, 일부 실시양태에서는 약 10°C 내지 약 40°C, 또한 일부 실시양태에서는 약 15°C 내지 약 30°C의 온도("성형 온도")에 있을 수 있다.

[0084] 필요에 따라, 성형된 용품은 또한 목적하는 형상을 유지하도록 보장하기 위해 어닐링(annealed)될 수 있다. 어닐링은 전형적으로 재생성 폴리에스테르의 유리 전이 온도보다 높은 온도, 예컨대 약 65°C 내지 약 120°C, 일부 실시양태에서는 약 70°C 내지 약 110°C, 또한 일부 실시양태에서는 약 80°C 내지 약 100°C의 온도에서 발생한다. 용품은 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 성형 용품 상에 형성된 임의의 표면 층을 제거하거나 감소시키고, 표면 극성을 변화시키고, 표면 층을 취약하게 하는 등을 할 수 있다. 필요에 따라, 이러한 표면 처리는 선택적으로 성형 전 및 전구 물질의 저온 연신 전 및/또는 후에 사용될 수 있다.

[0085] 생성된 성형 용품은 다양한 크기 및 구성을 가질 수 있다. 예를 들어, 용품은 디스펜서(dispenser) (예를 들어, 페이퍼 타올(paper towel)용), 포장재(예를 들어, 식품 포장, 의료용 포장 등), 의료 기구, 예컨대 수술 도구(예를 들어, 메스, 가위, 전인기, 흡인용 튜브, 프로브(probe) 등); 이식물(예를 들어, 고정판(bone plate), 보철, 금속판, 나사 등); 용기 또는 병 등을 형성하는 데에 사용될 수 있다. 용품은 또한 "개인 위생" 용도로 사용되는 다양한 물품을 형성하는 데에도 사용될 수 있다. 예를 들어, 한 특정 실시양태에서, 용품은 습윤 와이프 용기를 형성하는 데에 사용된다. 용기의 구성은 당업계에 공지된 바와 같이, 예컨대 미국 특허 5,687,875 (Watts, et al.); 6,568,625 (Faulks, et al.); 6,158,614 (Haines, et al.); 3,973,695 (Ames); 6,523,690 (Buck, et al.); 및 6,766,919 (Huang, et al.)에 개시된 바와 같이 다양할 수 있고, 이를 특허는 모든 목적을 위해 그 전문이 본원에 참조로 포함된다. 용기와 함께 사용되는 와이프, 예를 들어 습윤 와이프는

편리하고 신뢰할 수 있는 분배를 제공하고 습윤 와이프가 지나치게 건조되지 않도록 보조하는 임의의 방식으로 배열될 수 있다. 예를 들어, 습윤 와이프는 복수 개의 개별 와이프로서, 개별적으로 접힐 수 있거나 접히지 않을 수 있는 습윤 와이프의 적층물을 제공하는 적층 구성으로 용기에 배열될 수 있다. 습윤 와이프는 당업자에게 공지된 바와 같이, 약한 경계선으로 인접 와이프와 연결된 c형 접힘 구성, z형 접힘 구성 또는 다른 비-맞접 힘 구성으로 접혀 있는 개별 습윤 와이프일 수 있다. 별법으로, 개별 습윤 와이프는 적층 구성에서 연속되는 와이프의 선단 및 후단 연부가 중첩되도록 맞접힐 수 있다. 이러한 비-맞접 힘 및 맞접 힘 구성 각각에서, 뒤이어 이어지는 습윤 와이프의 선단 연부는 앞선 습윤 와이프가 디스펜서 또는 패키지로부터 사용자에 의해 제거될 때 앞선 습윤 와이프의 후단 연부에 의해 적층물로부터 느슨해진다. 예를 들어, 본 발명과 함께 사용되는 대표적인 습윤 와이프는 미국 특허 6,585,131 (*Huang, et al.*) 및 6,905,748 (*Sosalla*)에 개시되어 있으며, 이들 특허는 모든 목적을 위해 그 전문이 본원에 참조로 포함된다.

[0086] 본 발명은 하기 실시예를 참조하여 더욱 잘 이해될 수 있다.

[0087] 테스트 방법

[0088] 용융 유량:

[0089] 용융 유량 ("MFR")은 중합체가 전형적으로 190°C 또는 230°C에서, 10분 동안, 2160 그램의 하중에 적용되었을 때 압출 유연계 오리피스 (직경: 0.0825 인치)를 강제 통과하는 중합체의 중량 (그램)이다. 달리 나타내지 않는 한, 용융 유량은 티니우스 올센 익스트루션 플라스토메터(Tinius Olsen Extrusion Plastometer)를 이용하여 ASTM 테스트 방법 D1239에 따라 측정된다.

[0090] 열적 성질:

[0091] 유리 전이 온도 (T_g)는 ASTM E1640-09에 따라 동역학적 분석법 (DMA)에 의해 측정할 수 있다. 티에이 인스트루먼츠(TA Instruments)로부터의 Q800 기구가 사용될 수 있다. 실험 전개는 장력/장력 기하학적 배열에서, -120 °C 내지 150°C의 범위에서 3°C/분의 가열 속도로 온도 스윕(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 ($\tan \delta = E''/E'$).

[0092] 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 엘라웨어주 뉴캐슬에 소재하는 티.에이. 인스트루먼츠 인크.로부터 입수 가능하다. 샘플을 직접 취급하는 것을 피하기 위해, 족집게 또는 다른 도구가 사용된다. 샘플을 알루미늄 팬에 놓고 분석 저울에서 0.01 밀리그램의 정확도로 칭량한다. 뚜껑을 팬 상의 물질 샘플 위로 크립핑시킨다. 전형적으로, 수지 펠렛을 칭량 팬에 직접 놓는다.

[0093] 시차 주사 열량계의 사용 설명서에 기술된 바와 같이, 인듐 금속 표준물을 사용하여 시차 주사 열량계를 보정하고 기준선 수정을 수행한다. 테스트를 위해 시차 주사 열량계의 테스트 챔버에 물질 샘플을 넣고, 비어 있는 팬을 기준으로서 사용한다. 모든 테스트를 테스트 챔버 상에서 55 입방 센티미터/분의 질소 (공업용) 퍼지를 사용하여 수행한다. 수지 펠렛 샘플의 경우에, 가열 및 냉각 프로그램은 -30°C로의 챔버의 평형화로 시작해, 200°C의 온도까지 10°C/분의 가열 속도에서의 제1 가열 기간, 3분 동안 200°C에서의 샘플의 평형화, -30°C의 온도까지 10°C/분의 냉각 속도에서의 제1 냉각 기간, 3분 동안 -30°C에서의 샘플의 평형화, 및 그 후 200°C의 온도까지 10°C/분의 가열 속도에서의 제2 가열 기간이 이어지는 2-주기 테스트이다. 모든 테스트를 테스트 챔버 상에서 55 입방 센티미터/분의 질소 (공업용) 퍼지를 사용하여 수행한다.

[0094] 그 결과를 유니버설 애널리시스 2000 분석 소프트웨어 프로그램을 사용하여 평가하며, 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 식별되며, 용융 온도는 자동 변곡 계산을 사용하여 결정된다.

[0095] 노치 아이조드 충격 강도:

[0096] 사출 성형된 아이조드 바(bar)의 노치 충격 강도는 ASTM D256 - 10의 방법 A (플라스틱의 아이조드 내충격성을 진자식으로 측정하는 표준 테스트 방법(Standard Test Methods for Determining the Izod Pendulum Impact Resistance of Plastics))에 따라 측정한다. 아이조드 바를 40+ 시간 동안 23°C ± 2°C 및 50% ± 10%의 상대

습도에서 컨디셔닝한 후에, 동일한 조건에서 테스트한다. 진자는 2 ft · lb의 용량을 갖는다. 사출 성형된 아이조드 테스트 시편은 12.70 ± 0.20 mm의 너비 및 3.2 ± 0.05 mm의 두께를 갖는다.

[0097] 인장 성질:

[0098] 탄성률은 ASTM D638-10에 개시된 바와 같이, 사출 성형된 타입 I 도그본(dog bone)을 풀링하는 MTS 810 유압식 인장 프레임을 이용하여 측정한다. 시편을 23°C ± 2°C 및 50% ± 10%의 상대 습도에서 40시간 이상 동안 컨디셔닝한다. 테스트 조건은 23°C ± 2°C 및 50% ± 10%의 상대 습도이다. 인장 프레임 그립(grip)은 115 mm의 공칭 표점 거리에 있다. 시편을 50 mm/분의 속도로 풀링한다 (87.7%/분의 변형). 5개의 시편을 각각의 조성물에 대하여 테스트한다. 테스트웍스(TestWorks) 4라 하는 컴퓨터 프로그램을 사용하여 테스트 동안에 데이터를 수집하여 응력 대 변형률 곡선을 생성하고, 이 곡선으로부터 5개 시편의 평균 탄성률이 결정된다.

[0099] 퍼크 응력, 파단 응력, 파단 연신율, 및 파단시 부피당 에너지는 ASTM D638-10에 개시된 바와 같이, 사출 성형된 타입 V 도그본을 풀링하는 MTS 시너지(Synergie) 200 인장 프레임을 사용하여 측정한다. 시편을 23°C ± 2°C 및 50% ± 10%의 상대 습도에서 40시간 이상 동안 컨디셔닝한다. 테스트 조건은 23°C ± 2°C 및 20% ± 10%의 상대 습도이다. 인장 프레임 그립은 25.4 mm의 공칭 표점 거리에 있다. 시편을 8.4 mm/분의 속도로 풀링한다 (87.7%/분의 변형). 5개의 시편을 각각의 조성물에 대하여 테스트한다. 테스트웍스 4라 하는 컴퓨터 프로그램을 사용하여 테스트 동안에 데이터를 수집하여 응력 대 변형률 곡선을 생성하고, 이 곡선으로부터 평균 퍼크 응력, 파단 응력, 파단 연신율, 및 파단시 부피 기준 에너지가 결정된다.

[0100] 팽창비, 밀도, 및 공극 부피%

[0101] 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 전구 물질의 밀도임)에 의해 계산되고; 공극 부피% (% V_v)는 $\%V_v = (1 - 1/\phi) \times 100$ 에 의해 계산된다.

[0102] 표면 조도

[0103] 물질의 청정 (에어 블로잉) 표면을 분석한다. 샘플을 FRT 마이크로프로프(MicroProf)® 비접촉 백색광 조면계를 사용하여 분석한다. 사용된 광학 헤드는 사용 전에 보정된, 100 μm z-범위 유닛이다. 상기 헤드의 Z-감도는 대략 6 나노미터이다. 500 μm x 500 μm 및 1 mm x 1 mm의 영역 각각에 대하여 분석한다. 250줄 x 250개의 점/줄을 갖는 500- μm 필드(field)를 샘플링하고, 2-마이크로미터의 샘플링 정밀도를 제공한다. 400줄 x 400개의 점/줄을 사용하는 1 mm 스캔을 실시하고, 샘플링 해상도는 2.5-마이크로미터이다. 생성된 형태도를 FRT 마크 III 소프트웨어로 처리하여 평균 표면 조도 파라미터 (sPa)를 얻는다.

[0104] 수분 함량

[0105] 수분 함량은 애리조나 인스트루먼츠 컴퓨터랙 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°C일 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.

[0106] 실시예 1

[0107] PLA 6201D (네이처웍스®, 190°C에서 10 g/10분의 용융 유량)를 사출 성형된 도그본 바로 압출시킴으로써 전구 물질을 사출 성형된 샘플로부터 형성하였다. 50 mm/분 (87.7%/분)의 연신 속도로 저온 연신시키려고 시도한 경우, 바는 단지 약 3%의 연신율에서 파손되었다.

[0108] 실시예 2

[0109] 폴리락트산 (PLA 6201D, 네이처웍스®) 88.7 중량%, 강인화 첨가제 9.9 중량% 및 폴리에폭시드 개질제 1.4%의

블렌드로부터 도그본 형상의 바를 사출 성형시킴으로써 전구 물질을 형성하였다. 강인화 첨가제는 29 g/10분의 용융 유량 (190°C, 2160 g) 및 0.866 g/cm³의 밀도를 갖는 폴리올레핀 공중합체/엘라스토머인 비스타맥스™ 2120 (액손모바일)이었다. 폴리에폭시드 개질제는 70 내지 100 g/10분의 용융 유량 (190°C/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® AX8950, 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 수용하였다. 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 200 회전/분 ("rpm")이었다.

[0110] 그 후에, 펠렛을 스프리츠지사우토마텐(Spritzgiessautomaten) BOY 22D 사출 성형 장치에 침수 공급하였다. 사출 성형 공정을 위한 온도 대역은 185°C 내지 225°C의 범위를 가지고, 사출 보압 시간은 10초 내지 14초이며, 냉각 시간은 25초 내지 50초이며, 순환 시간은 35초 내지 65초의 범위이며, 몰드 온도는 약 21°C 또는 10°C로 설정되었다. 도그본 형태의 사출 성형된 바 (ASTM D638)를 50 mm/분 (87.7% 변형/분)의 연신 속도로 연신시켰다. 물질은 국소화된 응력 백화 영역을 가지면서 불균일하게 변형되었고, 단지 약 11%의 변형 파손 연신율을 나타냈다.

실시예 3

[0112] 폴리락트산 (PLA 6201D, 네이처웍스®) 85.3 중량%, 비스타맥스™ 2120 (액손모바일) 9.5 중량%, 폴리에폭시드 개질제 (로타더® AX8900, 아르케마) 1.4 중량%, 및 내부 상간 개질제 (바스프 제조의 플루리올® WI 285 윤활제) 3.8 중량%의 블렌드로부터 도그본 형상의 바를 사출 성형시킴으로써 전구 물질을 형성하였다. 플루리올® WI285는 주입기 펌프를 통해 배럴 구역 #2에 첨가하였다. 사출 성형된 바를 실시예 2에 기재된 바와 같이 블렌드로부터 형성하였다. 사출 성형된 바를 먼저 파손될 때까지 연장시켰고, 파단될 때 테스트 장치의 한계 이상인 120% 초과의 변형을 나타냈다. 연장 테스트 동안에, 물질은 초기에 균일하고 균질하게 응력 백화된 후에, 약 100%의 연장 변형 정도에서 국소화된 네킹이 이어졌다.

[0113] 전구 물질의 파손까지의 연장성을 테스트한 후에, 전구 물질 바를 실시예 1에 기재된 바와 같이 50 mm/분 (87.7% 변형/분)의 연신 속도로 50%의 연신율까지 연신시켰다. 물질은 샘플의 작업 구간에 걸쳐서 균일하게 응력 백화되었고, 이는 균질하고 균일한 공극 구조의 형성을 입증한다. 마이크로-공극 형성으로 인한 부피 증가는 약 57%이고, 원래 부피와 비교한 총 부피 팽창은 약 157%인 것으로 추정되었다. 팽창비는 1.57이었으며, 36%의 추정 공극 부피% 및 1.19 g/cc의 전구 물질 밀도 및 1.25 g/cc의 PLA 밀도를 기준으로 약 0.76 g/cc의 추정 물질 밀도를 초래한다. 공극이 형성된 물질의 밀도 또한 액체 변위법에 의해 독립적으로 측정하였다. 상기 측정은 부피 팽창비 측정을 기준으로 추정된 밀도에 가까운 0.78 g/cc의 물질 밀도를 제공하였다. 공극이 형성된 물질의 세로 변형은 $E_l = 60\%$ (0.60의 세로 변형률)였고, 가로 방향 변형은 $E_t = -1\%$ (-0.01의 횡방향 가로 변형률)였으며, 푸아송 계수는 0.017이었으며, 이 또한 연신 물질의 상당한 부피 증가를 시사한다.

[0114] 저 밀도 공극 물질로부터 소형 ASTM D638-10 타입 V 도그본 샘플을 절단하여, 상기에 기재된 바와 같이 표준 ASTM D638-10 절차에 따라 인장 테스트를 수행하였다. 저 밀도 물질은 약 340 MPa의 인장 탄성률, 38.4 MPa의 피크 응력, 38.4 MPa의 파단 응력, 및 131%의 파단 연신율을 나타냈다.

실시예 4

[0116] 폴리락트산 (PLA 6201D, 네이처웍스®) 85.91 중량%, 비스타맥스™ 2120 (액손모바일) 9.55 중량%, 폴리에폭시드 개질제 (로타더® AX8900, 아르케마) 0.72 중량%, 및 플루리올® WI 285 (바스프) 3.82 중량%의 블렌드로부터 ASTM D638-10 타입 I 도그본 형상의 바를 사출 성형시킴으로써 전구 물질을 형성하였다. 사출 성형된 전구 물질을 실시예 3에 기재된 바와 같이 약 76%의 변형률까지 연신시켰다. 물질은 균질하고 균일한 응력 백화 및 공극 형성을 나타냈다. 팽창비는 1.95였고, 49%의 추정 공극 부피% 및 1.19 g/cc의 전구 물질 밀도 및 1.25 g/cc의 PLA 밀도를 기준으로 약 0.61 g/cc의 물질 밀도를 초래하였다. 푸아송 계수는 0.06이었다.

실시예 5

[0118] 폴리락트산 (PLA 6201D, 네이처웍스®) 84.5 중량%, 비스타맥스™ 2120 (엑손모바일) 9.4 중량%, 폴리에폭시드 개질제 (로타더® AX8900, 아르케마) 1.4 중량%, 및 내부 상간 개질제 (홀스타 제조의 홀그린® IM-8830) 4.7 중량%의 블렌드로부터 ASTM D638-10 타입 I 도그본 형상의 바를 사출 성형시킴으로써 전구 물질을 형성하였다. 홀그린® IM-8830은 주입기 펌프를 통해 배럴 구역 #2에 첨가하였다. 사출 성형품을 블렌드로부터 형성하였다. 사출 성형된 전구 물질을 실시예 3에 기재된 바와 같이 약 50%의 변형률까지 연신시켰고, 이는 균질하고 균일한 응력 백화 및 공극 형성을 나타냈다. 팽창비는 1.26이었으며, 21%의 추정 공극 부피% 및 1.19 g/cc의 전구 물질 밀도 및 1.25 g/cc의 PLA 밀도를 기준으로 약 0.94 g/cc의 물질 밀도를 초래하였다. 푸아송 계수는 0.01이었다.

실시예 6

[0120] 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 플루리올® WI 285 (바스프) 3.8 중량%의 블렌드로부터 ASTM D638-10 타입 I 도그본 형상의 바를 사출 성형시킴으로써 전구 물질을 형성하였다. 사출 성형된 전구 물질을 실시예 3에 기재된 바와 같이 약 50%의 변형률까지 연신시켰고, 이는 균질하고 균일한 응력 백화 및 공극 형성을 나타냈다. 팽창비는 1.67이었고, 40%의 추정 공극 부피% 및 1.19 g/cc의 전구 물질 밀도 및 1.25 g/cc의 PLA 밀도를 기준으로 약 0.71 g/cc의 물질 밀도를 초래하였다. 푸아송 계수는 0.03이었다. 노치 충격 테스트를 또한 수행하였다. 노치 내충격성은 약 6.31 J/cm인 것으로 추정되었다. 테스트 동안에, 노치 샘플은 굽힘, 꼬임, 및 소성 변형에 의해 노치 전파에 저항하였다. 복합적인 물질 반응의 결과로, 노치는 중단되었고 물질은 테스트 동안에 파손되지 않았다. 평균적으로, 5개의 샘플을 내충격성에 대하여 테스트하였다. 또한, 저 밀도 공극 물질로부터 소형 ASTM D638-10 타입 V 도그본 샘플을 절단하여, 표준 ASTM 절차에 따라 인장 테스트를 수행하였다. 테스트 결과, 물질은 약 522 MPa의 인장 탄성률, 33.0 MPa의 피크 응력, 33.0 MPa의 파단 응력, 및 103%의 파단 연신율을 나타냈다.

실시예 7

[0122] 폴리락트산 (PLA 6201D, 네이처웍스®) 85.3 중량%, 비스타맥스™ 2120 (엑손모바일) 9.5 중량%, 폴리에폭시드 개질제 (로타더® AX8900, 아르케마) 1.4 중량%, 및 내부 상간 개질제 (바스프 제조의 플루리올® WI 285 윤활제) 3.8 중량%의 블렌드로부터 ASTM D638-10 타입 I 도그본 형상의 바를 사출 성형시킴으로써 전구 물질을 형성하였다. 사출 성형된 전구 물질을 5 mm/분의 속도로 약 110%의 변형률까지 연신시켰다. 팽창비는 2.01이었고, 50%의 추정 공극 부피% 및 1.19 g/cc의 전구 물질 밀도 및 1.25 g/cc의 PLA 밀도를 기준으로 약 0.59 g/cc의 물질 밀도를 초래하였다. 푸아송 계수는 0.04였다. 또한, 물질을 저온 연신시키고 산소 플라즈마 에칭한 후에 SEM 현미경 사진을 촬영하였다. 그 결과가 도 2에 도시되어 있다. 도시된 바와 같이, 물질은 균질하고 균일한 응력 백화 및 공극 형성을 나타냈다. 산소 플라즈마 에칭된 샘플을 또한 오토포어(Autopore) IV900 기구를 통해 수은 침투법으로 분석하여, 그의 세공 직경, 벌크 밀도, 및 다공성을 특징화하였다. 샘플은 0.0799 μm 의 세공 직경 중앙값, 0.0398 μm 의 평균 세공 직경, 0.6883 g/mL의 벌크 밀도 및 44.8957%의 다공성을 가졌다. 또한, BET 표면적은 마이크로메리티кс 인스트루먼트 서비스(Micromeritics Instrument Services)의 트리스타(Tristar) II 3020 V1.03을 통해 측정하였을 때, 21.61 m^2/g 이었다.

실시예 8

[0124] 폴리락트산 (PLA 6201D, 네이처웍스®) 85.3 중량%, 비스타맥스™ 2120 (엑손모바일) 9.5 중량%, 폴리에폭시드 개질제 (로타더® AX8900, 아르케마) 1.4 중량%, 및 내부 상간 개질제 (바스프 제조의 플루리올® WI 285 윤활제) 3.8 중량%의 블렌드로부터 ASTM D638-10 타입 I 도그본 형상의 바를 사출 성형시킴으로써 전구 물질을 형성하였다. 사출 성형된 전구 물질을 5 mm/분의 속도로 약 50%의 변형률까지 연신시켰다. 팽창비는 1.53이었고, 35%의 추정 공극 부피% 및 1.19 g/cc의 전구 물질 밀도 및 1.25 g/cc의 PLA 밀도를 기준으로 약 0.78 g/cc의 물질 밀도를 초래하였다. 푸아송 계수는 0.01이었다. 또한, 노치 충격 테스트를 저 밀도 공극 물질로 수행하였다. 노치 내충격성은 약 5.75 J/cm인 것으로 추정되었다. 테스트 동안에, 노치 샘플은 굽힘, 꼬임, 및 소성 변형에 의해 노치 전파에 저항하였다. 이러한 복합적인 물질 반응의 결과, 노치는 중단되었고 물질은 테스트 동안에 파손되지 않았다. 평균적으로, 5개의 샘플을 내충격성에 대하여 테스트하였다.

[0125] 또한, 물질을 저온 연신시키고 충격 테스트를 수행한 후에 SEM 현미경 사진을 촬영하였다. 그 결과가 도 3에 도시되어 있다. 도시된 바와 같이, 물질은 균질하고 균일한 응력 백화 및 마이크로-공극 형성을 나타냈다.

실시예 9

[0127] 크리스타(Crystar)® 4434 폴리에틸렌 테레프탈레이트 (듀폰®)를 사출 성형된 ASTM D638-10 타입 I 도그본 바로 압출시킴으로써 전구 물질을 사출 성형된 샘플로부터 형성하였다. 50 mm/분 (87.7%/분)의 연신 속도로 저온 연신시키려고 시도한 경우, 바는 단지 약 3%의 연신율에서 파손되었다.

[0128] 실시예 10

[0129] 폴리에틸렌 테레프탈레이트 (크리스타® 4434, 듀폰®) 85.3 중량%, 비스타맥스™ 2120 (엑손모바일) 9.5 중량%, 폴리에폭시드 개질제 (로타더® AX8900, 아르케마) 1.4 중량%, 및 내부 상간 개질제 (바스프로부터의 플루리올® WI 285 윤활제) 3.8 중량%의 블렌드로부터 ASTM D638-10 타입 I 도그본 형상의 바를 사출 성형시킴으로써 전구 물질을 형성하였다. 사출 성형된 전구 물질을 5 mm/분의 속도로 약 50%의 변형률까지 연신시켰다. 팽창비는 1.49였고, 33%의 추정 공극 부피% 및 1.37 g/cc의 추정 전구 물질 밀도를 기준으로 약 0.92 g/cc의 물질 밀도를 초래하였다. 푸아송 계수는 0.06이었다.

[0130] 실시예 11

[0131] 폴리락트산 (PLA 6201D, 네이처웍스®) 84.5 중량%, 비스타맥스™ 2120 (엑손모바일) 9.4 중량%, 폴리에폭시드 개질제 (로타더® AX8900, 아르케마) 1.4 중량%, 및 내부 상간 개질제 (홀스타 제조의 홀그린® IM-8830) 4.7 중량%의 블렌드로부터 ASTM D638-10 타입 I 도그본 형상의 바를 사출 성형시킴으로써 전구 물질을 형성하였다. 홀그린® IM-8830은 주입기 펌프를 통해 배럴 구역 #2에 첨가하였다. 사출 성형품을 블렌드로부터 형성하였다. 사출 성형된 전구 물질을 5 mm/분으로 약 139%의 변형률까지 연신시켰고, 이는 균질하고 균일한 응력 백화 및 공극 형성을 나타냈다. 팽창비는 2.33이었고, 57%의 추정 공극 부피% 및 1.19 g/cc의 전구 물질 밀도 및 1.25 g/cc의 PLA 밀도를 기준으로 약 0.51 g/cc의 물질 밀도를 초래하였다. 표면 형태 분석은 전구 물질이 0.134 μm 의 평균 조도 (sPA)를 가짐을 보여주었다. 저온 연신 후에, 물질은 0.907 μm 의 평균 조도를 가졌다. 또한, 물질을 저온 연신시키고 충격 테스트를 수행한 후에 SEM 현미경 사진을 촬영하였다. 그 결과가 도 4-6에 도시되어 있다. 도시된 바와 같이, 물질은 균질하고 균일한 응력 백화 및 마이크로-공극 형성을 나타냈다.

[0132] 실시예 12

[0133] 폴리락트산 (PLA 6201D, 네이처웍스®) 87.0 중량%, 비스타맥스™ 2120 (엑손모바일) 9.7 중량%, 폴리에폭시드 개질제 (로타더® AX8900, 아르케마) 1.4 중량%, 및 내부 상간 개질제 (바스프 제조의 플루리올® WI 285 윤활제) 1.9 중량%의 블렌드로부터 ASTM D638-10 타입 I 도그본 형상의 바를 사출 성형시킴으로써 전구 물질을 형성하였다. 사출 성형된 전구 물질을 5 mm/분의 속도로 약 50%의 변형률까지 연신시켰다. 팽창비는 1.47이었고, 32%의 추정 공극 부피% 및 1.19 g/cc의 전구 물질 밀도 및 1.25 g/cc의 PLA 밀도를 기준으로 약 0.81 g/cc의 물질 밀도를 초래하였다. 푸아송 계수는 0.03이었다.

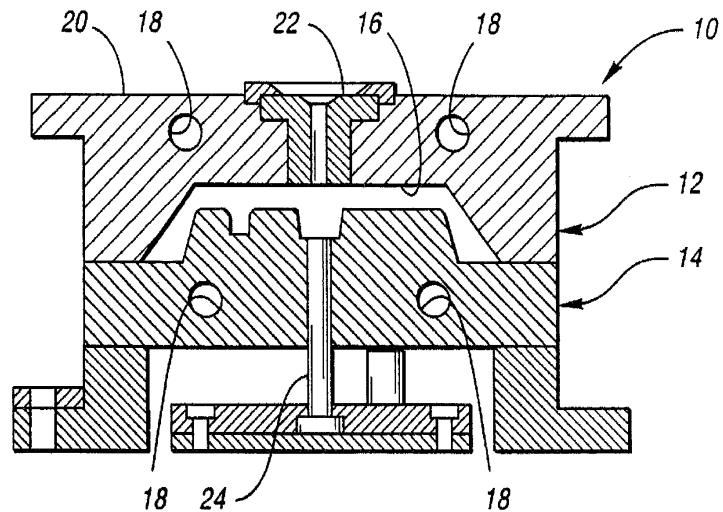
[0134] 실시예 13

[0135] 폴리에폭시드 개질제가 로타더® AX8900이라는 것을 제외하고는, 실시예 2에 기재된 바와 같이 샘플을 형성하였다. ASTM D638-10 타입 I 형태의 사출 성형된 바를 50 mm/분 (87.7% 변형/분)의 연신 속도로 연신시켰다. 물질은 국소화된 응력 백화 영역을 가지면서 불균일하게 변형되었고, 단지 약 9%의 변형 파손 연신율을 나타냈다.

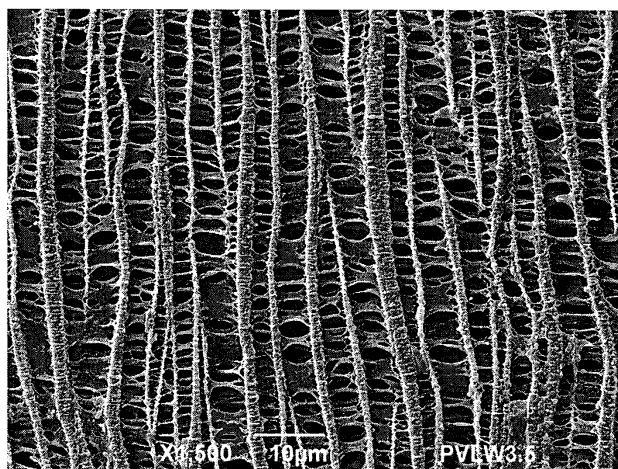
[0136] 본 발명이 그의 구체적 실시양태와 관련하여 상세히 기재되었지만, 당업자라면 상기 내용을 이해하였을 때 이들 실시양태의 변경물, 변형물 및 등가물을 용이하게 이해할 수 있음을 알 것이다. 따라서, 본 발명의 범주는 첨부된 특허청구범위 및 그의 등가물의 범주로서 평가되어야 한다.

도면

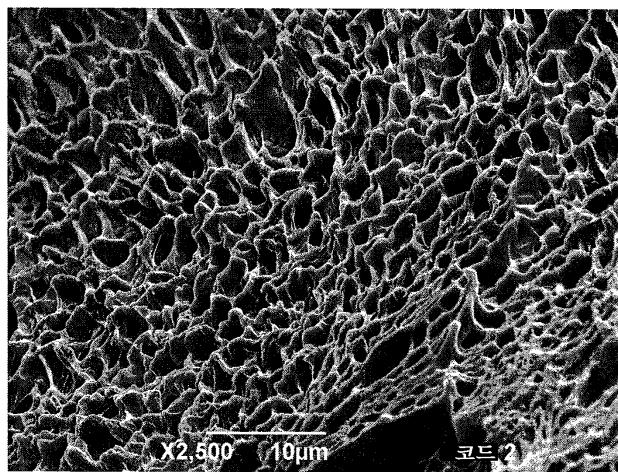
도면1



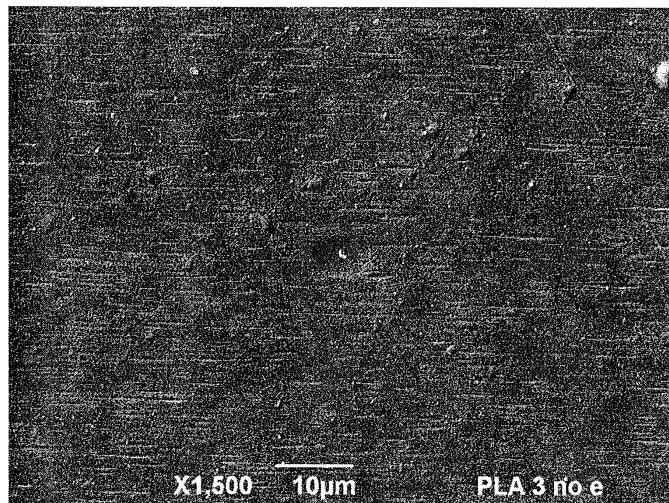
도면2



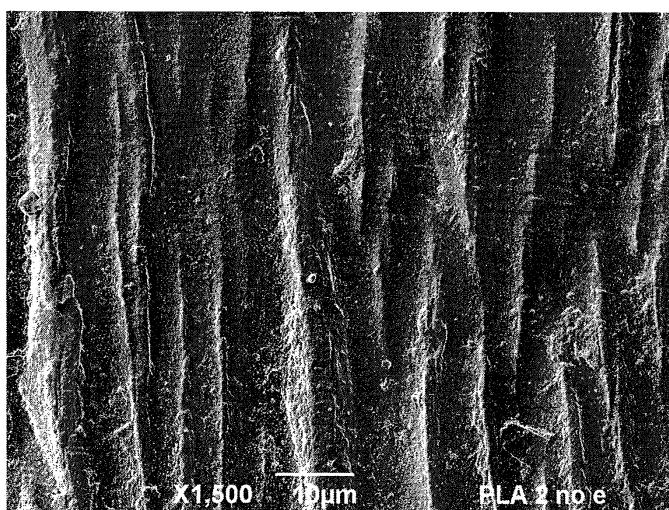
도면3



도면4



도면5



도면6

