(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2008년08월26일
(11) 등록번호 10-0854168
(24) 등록일자 2008년08월19일

(51) Int. Cl.
C08G 63/08 (2006.01) *C08L 67/04* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2007-7001447
(22) 출원일자 2007년01월19일
심사청구일자 2007년01월24일
번역문제출일자 2007년01월19일
(65) 공개번호 10-2007-0049140
(43) 공개일자 2007년05월10일
(86) 국제출원번호 PCT/US2005/022480
국제출원일자 2005년06월23일
(87) 국제공개번호 WO 2006/002372
국제공개일자 2006년01월05일
(30) 우선권주장
60/582,156 2004년06월23일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
JP09316310 A
US 5498650 A
전체 청구항 수 : 총 26 항

(73) 특허권자
네이처웍스 엘엘씨
미합중국 미네소타 55345 미네통카 미네통카 불르바드 15305
(72) 발명자
랜달 제드 리차드
미국 미네소타 55406 미네아폴리스 39번 애비뉴 사우쓰 3026
싱크 케빈
미국 미네소타 55443 브룩클린 파크 노쓰 에버그린 서클 9709
스미쓰 제프리 씨
미국 미네소타 55129 우드베리 랄리 코트 10077
(74) 대리인
특허법인태평양

심사관 : 신귀임

(54) 분지된 폴리젖산 폴리머 및 그 제조 방법

(57) 요 약

폴리락타이드 폴리머는 에폭시-관능성 아크릴레이트 폴리머와 반응하여 상기 폴리머에 긴-사슬 분지를 도입한다. 상기 아크릴레이트 폴리머는 상기 폴리락타이드 폴리머에 조절가능한 양의 분지를 도입하기 위한 유동적인 수단을 제공하며, 겔화 또는 높은 가교결합 구조를 형성할 위험의 거의 없다. 상기 분지된 폴리락타이드 폴리머는 훌륭한 용융 유동학 특성을 가져서, 이들이 다양한 용융-가공 적용분야에서 더욱 용이하게 가공될 수 있도록 한다.

특허청구의 범위

청구항 1

말단 히드록시기 또는 카르복시산기를 갖거나, 또는 말단 히드록시기 및 카르복시산기 모두를 갖는 출발 폴리락타이드 수지와 분자 당 평균 약 2 내지 약 15개의 자유 에폭사이드기를 포함하는 아크릴레이트 폴리머 또는 코폴리머와의 반응 산물을 포함하며, 상기 아크릴레이트 폴리머 또는 코폴리머는 1,000 내지 6,000의 수평균분자량 및 150 내지 700의 에폭사이드기 당 분자량을 갖는, 긴-사슬 분지를 포함하는 용융-가공가능한 폴리락타이드 수지.

청구항 2

제1항에 있어서,

출발 폴리락타이드 수지 1몰 당 약 0.5몰까지의 아크릴레이트 폴리머 또는 코폴리머의 반응 산물인 폴리락타이드 수지.

청구항 3

제2항에 있어서,

출발 폴리락타이드 수지 1몰 당 0.05 내지 약 0.4몰의 아크릴레이트 폴리머 또는 코폴리머까지의 반응 산물인 폴리락타이드 수지.

청구항 4

제2항에 있어서,

상기 출발 폴리락타이드 수지는 분자 당 평균 약 0.8 내지 약 1.5개의 카르복시기를 포함하는 폴리락타이드 수지.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 출발 폴리락타이드 수지는 폴리스티렌 표준을 이용하여 겔 투과 크로마토그래피에 의해 측정할 때 30,000 내지 약 250,000의 수평균분자량을 갖는 폴리락타이드 수지.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 출발 폴리락타이드 수지는 분자 당 평균 약 0.8 내지 약 1.25개의 말단 카르복시산기를 갖고, 상기 아크릴레이트 폴리머 또는 코폴리머는 분자 당 평균 약 2 내지 약 10개의 자유 에폭사이드기를 포함하는 폴리락타이드 수지.

청구항 7

적어도 40℃의 유리 전이 온도를 갖고 말단 히드록시기 또는 카르복시산기를 갖거나 또는 말단 히드록시기 및 카르복시산기 모두를 갖는 용융-가공가능한 폴리락타이드 수지와, 분자 당 평균 약 2 내지 약 15개의 자유 에폭사이드기를 포함하는 아크릴레이트 폴리머 또는 코폴리머와의 혼합물을, 상기 폴리락타이드 수지의 유리 전이 온도를 초과하는 온도로 가열하는 단계를 포함하며, 상기 아크릴레이트 폴리머 또는 코폴리머는 1,000 내지 6,000의 수평균분자량 및 150 내지 700의 에폭사이드기 당 분자량을 갖는, 긴-사슬 분지를 용융-가공가능한 폴리락타이드 수지 내로 도입하는 방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 아크릴레이트 폴리머 또는 코폴리머 대 출발 폴리락타이드 수지의 몰 비율이 0.5까지인 방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 아크릴레이트 폴리머 또는 코폴리머 대 출발 폴리락타이드 수지의 몰 비율이 0.05 내지 0.4인 방법.

청구항 10

제7항에 있어서,

상기 출발 폴리락타이드 수지는 분자 당 평균 약 0.8 내지 약 1.5개의 카르복시기를 포함하는 방법.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 출발 폴리락타이드 수지는 폴리스티렌 표준을 이용하여 겔 투과 크로마토그래피에 의해 측정할 때 30,000 내지 약 250,000의 수평균분자량을 갖는 방법.

청구항 12

제7항에 있어서,

상기 출발 폴리락타이드 수지는 분자 당 평균 약 0.8 내지 약 1.25개의 말단 카르복시산기를 갖고, 상기 아크릴레이트 폴리머 또는 코폴리머는 분자 당 평균 약 2 내지 약 10개의 자유 에폭사이드기를 포함하는 방법.

청구항 13

출발 폴리락타이드 수지와, 분자 당 평균 약 2 내지 약 10개의 자유 에폭사이드기를 포함하는 아크릴레이트 폴리머 또는 코폴리머의 폴리락타이드 수지 1 몰당 약 0.5 내지 약 20 몰의 반응 산물로서, 상기 아크릴레이트 폴리머 또는 코폴리머는 1,000 내지 6,000의 수평균분자량 및 150 내지 700의 에폭사이드기 당 분자량을 갖는, 자유 에폭사이드기를 포함하는 폴리락타이드 수지.

청구항 14

제13항에 있어서,

상기 출발 폴리락타이드 수지는 분자 당 평균 약 0.8 내지 약 1.5개의 카르복시기를 포함하는 폴리락타이드 수지.

청구항 15

제14항에 있어서,

상기 출발 폴리락타이드 수지는 폴리스티렌 표준을 이용하여 겔 투과 크로마토그래피에 의해 측정할 때 30,000 내지 약 250,000의 수평균분자량을 갖는 폴리락타이드 수지.

청구항 16

제15항에 있어서,

상기 출발 폴리락타이드 수지는 분자 당 평균 약 0.8 내지 약 1.25개의 말단 카르복시산기를 갖고, 상기 아크릴레이트 폴리머 또는 코폴리머는 분자 당 평균 약 2 내지 약 10개의 자유 에폭사이드기를 포함하는 폴리락타이드 수지.

청구항 17

말단 히드록시기 또는 카르복시기를 갖는 용융-가공가능한 폴리락타이드 수지와 분자 당 평균 약 2 내지 약 15개의 자유 에폭사이드기를 포함하는 고형 아크릴레이트 폴리머 또는 코폴리머의 건조 혼합물로서, 상기 아크릴레이트 폴리머 또는 코폴리머는 1,000 내지 6,000의 수평균분자량 및 150 내지 700의 에폭사이드기 당 분자량을 갖는 건조 혼합물.

청구항 18

제17항에 있어서,

상기 아크릴레이트 폴리머 또는 코폴리머 대 폴리락타이드 수지의 몰 비율이 0.5까지인 건조 혼합물.

청구항 19

제18항에 있어서,

상기 아크릴레이트 폴리머 또는 코폴리머 대 폴리락타이드 수지의 몰비가 0.05 내지 0.4인 건조 혼합물.

청구항 20

제17항에 있어서,

상기 폴리락타이드 수지는 분자 당 평균 약 0.8 내지 약 1.5개의 말단 카르복시산기를 갖고, 상기 아크릴레이트 폴리머 또는 코폴리머는 분자 당 평균 약 2 내지 약 10개의 자유 에폭사이드기를 포함하는 건조 혼합물.

청구항 21

제17항 내지 제20항 중 어느 한 항의 건조 혼합물을 용융 가공하는 것을 포함하는 긴-사슬 분지된 폴리락타이드를 형성하는 방법.

청구항 22

제13항 내지 제16항 중 어느 한 항의 폴리락타이드 수지 및 에폭사이드-반응성 관능기를 갖는 적어도 하나의 다른 수지의 혼합물을 용융 가공하는 것을 포함하는 긴-사슬 분지된 폴리락타이드를 형성하는 방법.

청구항 23

제22항에 있어서,

상기 적어도 하나의 다른 수지는 카르복시기를 갖는 다른 폴리락타이드 수지인 방법.

청구항 24

제22항에 있어서,

상기 폴리락타이드 수지는 서로 다른 적어도 2개의 다른 수지와 용융 가공되는 방법.

청구항 25

제24항에 있어서,

상기 방법의 용융 가공된 산물은 상기 폴리락타이드와 상기 적어도 2개의 다른 수지와 상용성이 있는 혼합물인 방법.

청구항 26

서로 다른 수지로 형성되고 각각 에폭사이드-관능기를 포함하는 2개의 다른 층 사이에 있는 적어도 하나의 타이층을 가지며, 상기 타이층은 제13항 내지 제16항 중 어느 한 항의 폴리락타이드 수지인 다층 구조.

청구항 27

삭제

명 세 서

기 술 분 야

<1> 본 출원은 2004년 6월 23일자로 출원된 미국 가특허 출원 제60/582,156호에 대한 우선권을 주장한다.

<2> 본 발명은 변형된 유동학(rheology) 특성을 갖는 폴리락타이드(polylactide) 폴리머 및 상기 폴리락타이드 폴리

머의 제조 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

<3> 폴리락타이드 폴리머(폴리젖산 또는 PLA로도 알려져 있음)에 대한 상업적인 관심은 빠르게 증가하고 있다. 다른 방식으로 변형되지 않는 한, 상기 PLA 폴리머는 선형 분자이고, 열가소성 물질처럼 행동한다. 이들은 다양한 필름, 섬유 및 다른 산물을 만들기에 유용하다. PLA는 회복가능한 원료(젖산은 덱스트로스와 같은 식물 탄수화물로부터 제조될 수 있음)로부터 유래되며, 생분해가능하다는 현저한 이점을 제공한다. 그러나, 상기 폴리머의 유동학 특성은 이들이 특정한 적용분야에서 가공되는 것을 어렵게 할 수 있다. 가공에 있어서의 이러한 어려움은 상기 폴리머가 사용될 수 있는 적용분야를 제한해 왔다. 예를 들면, 압출 코팅에 있어서, 빈약한 유동학 특성은 네크-인(neck-in) 및 연신 불안정성(연신 공명(draw resonance) 및 가장자리 엮음(edge weave))과 같은 현상을 일으킨다. 빈약한 유동학 특성은 블로우(blow) 성형 물품을 만드는 것을 매우 어렵게 하며, 작업 윈도우가 매우 좁기 때문에 압출된 발포체(foam)의 붕괴(collapse)를 초래한다.

<4> 1차적으로 관심있는 유동학 특성은 종종 "용융 강도"라고 표현되는 용융 탄성이다. 포괄적으로 말하자면, 열가소성 폴리머는 합리적으로 낮은 전단 점도를 가져서 용이하게 가공될 수 있는 용융물을 형성하는 것이 바람직하다. 동시에, 상기 용융된 폴리머는 충분한 강도 및/또는 치수 안정성을 가져서, 일단 원하는 형태로 형성되면 그 형태를 유지하고, 심지어 어떤 경우에는 냉각 및 경화될 때까지 작업할 수 있어야 한다. 일반적인 법칙으로, 용융 강도는 열가소성 수지의 분자량을 증가시킴으로써 증가될 수 있다. 그러나, 이것은 또한 전단 점도를 증가시켜서, 때때로 증가된 용융 강도의 이점이 우선 상기 폴리머를 형성하기 위해 필요한 증가된 힘에 의해 상쇄된다. 상기 필요한 증가된 힘은 최소한 상기 폴리머를 가공하기 위해 더 높은 동력 소비를 필요로 한다. 어떤 경우, 이것은 더 무겁고, 더 고가의 장비를 필요로 하거나, 또는 가공 속도가 감소되어야 한다는 것을 의미한다. 아울러, 분자량의 증가는 요구되는 가공 온도를 증가시키는 경향이 있고, 이것은 폴리머의 분해를 심화시킨다.

<5> 따라서, PLA의 가공 특성을 개선하기 위한 시도는 몇 가지 메카니즘을 통해 긴-사슬 분지를 도입하는데 초점을 맞추는 경향이 있었다. 예를 들면, 미국 특허 제5,359,026에 개시된 바와 같이 락타이드를 에폭시화된 지방 또는 오일과 함께 공중합하거나, 또는 WO 02/100921A1에 개시된 바와 같이 이환(bicyclic)의 락톤 코모노머와 함께 공중합하기 위한 시도가 있어 왔다. 미국 특허 제5,594,095호 및 제5,798,435호에 개시된 바와 같이 PLA를 퍼옥사이드로 처리하고, 또한 스피누(Spinu)의 미국 특허 제5,210,108호 및 제5,225,521호, GB 2277324 및 EP 632 081에 개시된 바와 같이 중합시 특정한 다관능성 개시제를 사용하는 것이 제안되어 왔다.

<6> 불행하게도, 상기 방법들 모두 완전히 만족스럽지는 않다. 어떤 경우, 상기 폴리머의 유동학 특성은 원하는 만큼 개선되지 않는다. 양호한 유동학 개선이 다른 경우에 얻어질 수 있지만, 생산 방법이 통제되기 어렵고, 이는 재생산적인 방식으로 원하는 산물을 제조하는 것을 어렵게 만든다. 때때로, 분지제(branching agent)와 단일환(monocyclic) 에스테르 또는 카보네이트와의 다른 반응성은 결과적으로 공중합이 잘 되지 않는 시스템으로 되어 버린다. 이것은 락타이드의 경우에 특히 그러하다. 또 다른 경우, 분지를 유도하기 위해 요구되는 단계들은 중합을 방해할 수 있다. 이것은 증가된 중합 시간, 불균일한 산물 품질 및 다른 문제점들을 유발할 수 있다.

<7> 양호한 특성은 락타이드가 이환의 락톤 코모노머와 공중합될 때 얻어질 수 있지만, 상기 코모노머는 고가이고, 겔화(gelling)를 방지하기 위해 매우 주의하여야 한다. 이 경우의 코폴리머 특성은 코모노머 레벨(level)에 매우 민감하게 되며, 원하는 유동학 특성을 얻기 위해서는 세심한 조절이 요구된다. 또한, 상기 이환의 락톤은 락타이드와 공중합되기 때문에, 상기 방법은 개별적으로-제조된 폴리머를 변형하기 위해서는 그다지 적합하지 않다. 대부분의 경우, 상기 코폴리머는 특별한 산물로서 제조되어야 한다.

<8> 예측가능하고 재생산가능한 유동학 특성과 함께 편리하게 제조될 수 있는 선형 PLA 수지의 경우에 비해 개선된 유동학 특성을 갖는 용융-가공가능한 PLA 폴리머를 제공하는 것이 바람직할 것이다.

발명의 상세한 설명

<9> 첫 번째 측면에서, 본 발명은 말단 히드록시기 또는 카르복시산기를 갖거나 또는 말단 히드록시기 및 카르복시산기 모두를 갖는 폴리락타이드 수지와, 분자 당 평균 약 2 내지 약 15개의 자유 에폭사이드기를 포함하는 아크릴레이트 폴리머 또는 코폴리머와의 반응 산물을 포함하는, 긴-사슬 분지를 포함하는 용융-가공가능한 폴리락타이드 수지에 관한 것이다.

<10> 두 번째 측면에서, 본 발명은 적어도 40℃의 유리 전이 온도를 갖고, 말단 히드록시기 또는 카르복시산기를 갖거나 또는 말단 히드록시기 및 카르복시산기 모두를 갖는 용융-가공가능한 폴리락타이드 수지와, 분자 당 평균 약 2 내지 약 15개의 자유 에폭사이드기를 포함하는 아크릴레이트 폴리머 또는 코폴리머와의 혼합물을, 상기 폴리락타이드 수지의 유리 전이 온도를 초과하는 온도로 가열하는 단계를 포함하는 긴-사슬 분지를 용융-가공가능한 폴리락타이드 수지 내로 도입하는 방법에 관한 것이다. 상기 두 번째 측면의 방법은 상기 첫 번째 측면의 수지를 생산하기에 유용하다.

<11> 본 발명은 분지된 PLA 수지를 생산하기 위한 놀랄만큼 유동적이고 효과적인 방법을 제공한다. 상기 분지 반응은 필요시 표준 용융-가공 절차 내로 병합될 수 있다.

<12> 본 발명에 의해 상기 산물의 유동학 특성을 훌륭하게 조절할 수 있으며, 심지어 높은 농도의 아크릴레이트 폴리머 또는 코폴리머가 사용되는 경우에도 겔화가 최소로 진행되거나 진행되지 않는다. 상기 분지된 PLA 수지는 대응하는 비분지된 수지에 비해 변형된 유동학 특성을 가지며, 다양한 적용분야에서 더 쉽게 용융-가공된다. 상기 분지된 폴리머는, 예를 들면 압출 코팅으로 가공될 때 대응하는 선형 PLA 수지에 비해 감소된 네크-인 및 증가된 웹(web) 안정성을 나타내며, 필름 및 시트 압출, 발포, 블로우 성형 및 압출 발포 작업시 훨씬 쉽게 가공된다.

<13> 다른 측면에서, 본 발명은 (1) 말단 히드록시기 또는 카르복시산기를 갖거나 또는 말단 히드록시기 및 카르복시산기 모두를 갖는 용융-가공가능한 폴리락타이드 수지 및 (2) 분자 당 평균 약 2 내지 약 15개의 자유 에폭사이드기를 포함하는 고형 아크릴레이트 폴리머 또는 코폴리머의 건조 혼합물에 관한 것이다. 상기 건조 혼합물은 상기 용융-가공 작업 과정에서 긴-사슬 분지를 폴리락타이드 수지 내로 도입시키기 위해 다양한 용융-가공 작업으로 가공되어, 별도의 분지 및 용융-가공 작업이 필요하지 않도록 할 수 있다. 또한, 건조 혼합물의 사용은 상기 용융 가공 작업 과정에서 계량 단계를 없애거나 또는 간소화하며, 일정한 산물을 형성하는 것을 돕는다.

<14> 네 번째 측면에서, 본 발명은 자유 에폭사이드기를 포함하는 PLA 수지에 관한 것이다. 상기 PLA 수지는 PLA 수지와 분자 당 평균 약 2 내지 약 15개의 자유 에폭사이드기를 포함하는 아크릴레이트 폴리머 또는 코폴리머의 PLA 수지 1몰(mole) 당 약 0.5 내지 약 20몰의 반응 산물을 편리하게 포함한다. 상기 측면의 에폭사이드-포함 PLA 수지는 원하는 분지화 정도를 얻기 위하여 상기 용융-가공 단계에서 분지되지 않은 폴리머와 함께 제조 및 혼합될 수 있는 "마스터배치(masterbatch)" 물질로 특히 유용하다. 아울러, 상기 에폭사이드-포함 PLA 수지는 공압출 및 유사한 적용분야에서 반응성 상용화제(compatibilizer)로, 또는 반응성 "타이(tie)"층으로 유용하다.

<15> 본 발명의 목적을 위하여, "폴리락타이드", "폴리젖산" 및 "PLA"라는 용어는 -OC(O)CH(CH_3)- 구조의 반복 단위를 갖는 폴리머를 나타내기 위해 상호 교환가능하게 사용되며, 상기 반복 단위가 그 폴리머 내에 형성되는 방법과는 상관이 없다. 상기 PLA 수지는 상기 반복 단위에 대해 적어도 80 중량%, 적어도 90%, 적어도 95 중량% 또는 적어도 98 중량%와 같이 적어도 50 중량%를 포함하는 것이 바람직하다.

<16> 바람직한 PLA 수지는 락타이드의 폴리머 또는 코폴리머이다. 젖산과 같은 임의의 히드록시산, 특히 α-히드록시산은 2가지 광학 에난티오머(enantiomer)로 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 이량체인 "L-락타이드", 2개의 D-젖산 분자의 이량체인 "D-락타이드" 및 1개의 L-젖산 분자와 1개의 D-젖산 분자로부터 형성되는 이량체인 "메소(meso)-락타이드"로 유사하게 존재한다. 아울러, 약 126℃의 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 본 발명에서 유용하다. 증가된 광학 순도(즉, 높은 농도의 주된(predominant) 에난티오머로서, D- 또는 L-에난티오머일 수 있음)는 결과물인 폴리머를 더욱 결정화되도록 하는 경향이 있다. 반(semi)-결정 폴리머를 원하는 경우, 상기 폴리머는 L- 또는 D-젖산 에난티오머 단위 중 한가지만을 포함하거나, 또는 한 에난티오머(L- 또는 D-)가 상기 중합된 반복 단위의 최대 약 5 몰%, 바람직하게는 약 3 몰%까지, 보다 바람직하게는 약 2 몰%까지, 그리고 특히 약 1.6 몰%까지를 구성하는 L- 및 D-젖산 단위 모두의 혼합물을 포함하는 것이 바람직하다. 특히 바람직한 반-결정 코폴리머는 (젖산 반복 단위의 총 몰에 대해) 98.4 내지 100% L 이성질체 및 0 내지 1.6% D 이성질체를 포함한다. 보다 무정형(amorphous)인 폴리머를 원하는 경우, 코폴리머 내에서 다른 반복 단위에 대한 주된 반복 단위의 비율은 약 80:20 내지 약 98:2, 바람직하게는 88:12 내지 98:2, 특히 (젖산 반복 단위의 총 몰에 대해) 약 90 내지 약 98% L-에난티오머 및 약 10 내지 약 2% D 에난티오머로 대응하는 것이 바람직하다. 일반적으로, 에난티오머 비율의 선택은 특정한 적용분야 및/또는 원하는 코폴리머 특성에 의존할 것이다. 일반적으로, 결정화도가 높을수록 열 성능, 치수 안정성 및 코폴리머의 모듈러스(modulus)가

높아진다.

<17> 바람직한 락타이드는 젖산을 중합하여 프리폴리머(prepolymer)를 형성하고, 이후 상기 프리폴리머를 해중합하면서, 동시에 생성되는 락타이드를 증류함으로써 생산된다. 이러한 방법은 본 명세서에 참조로 포함되어 있는 그루버(Gruber) 등의 미국 특허 제5,274,073호에 개시되어 있다.

<18> 상기 PLA 수지는 알킬렌 옥사이드(에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드, 부틸렌 옥사이드, 테트라메틸렌 옥사이드 등을 포함) 또는 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(random) 배열로 존재할 수 있다. 이러한 다른 반복 단위는 바람직하게는 상기 PLA 수지에 대해 약 10 중량%까지, 특히 상기 PLA 수지의 약 0 내지 약 5 중량%를 구성한다. 이러한 코모노머는 상기 PLA 수지 내로 분지점을 도입하지 않는 것이 바람직한데, 그 이유는 이것이 그 유동학 특성을 조절하기 더욱 어렵게 만들기 때문이다.

<19> 또한, 상기 PLA 수지는 분자량을 조절하기 위해 중합 공정 과정에서 종종 사용되는 개시제 화합물의 잔기를 포함할 수 있다. 적합한 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.

<20> 그러나, 상기 PLA 수지는 분자 당 평균 약 0.5 내지 약 2.0의 말단 카르복시기를 포함하는 것이 바람직하다. 상기 PLA 수지는 하나 이상의 카르복시기, 또는 하나 이상의 카르복시기와 하나 이상의 히드록시기를 포함하는 개시제 화합물을 사용함으로써 편리하게 형성된다. 젖산, 젖산의 이량체 또는 올리고머는 특히 적합한 개시제이다. 상기 PLA 수지 상의 말단 카르복시기는 상기 코폴리머의 에폭시기와 우선적으로 반응하여 원하는 분지된 PLA 수지를 형성하는 것으로 여겨진다. 반면, 분자 당 평균 약 1 훨씬 이상의 말단 카르복시기를 갖는 PLA 수지는 가교결합을 형성하기 훨씬 쉽게 되고, 따라서 겔을 형성한다. 분지의 용이함 및 겔화의 방지 사이의 균형은 분자 당 약 0.8 내지 약 1.5개의 말단 카르복시기, 보다 바람직하게는 분자 당 약 0.9 내지 약 1.25개의 말단 카르복시기, 및 특히 분자 당 약 0.95 내지 약 1.1개의 말단 카르복시기를 포함하는 PLA 수지를 사용할 때 용이하게 얻어진다. 상기 PLA 수지는 또한 비-카르복시 말단기, 전형적으로는 히드록시 말단기를 포함할 것이다. 상기 히드록시 말단기는 카르복시기보다 에폭시기와의 반응성이 약하다. 반응 조건은, 상기 카르복시 말단기가 상기 코폴리머와는 반응하지만, 상기 히드록시 말단기가 실질적으로 미반응으로 남아있도록 용이하게 선택된다. 이것은 가교결합 및 겔 형성을 피하면서 분지가 되도록 한다.

<21> 상기 PLA 수지는, 상기 아크릴레이트 폴리머 또는 코폴리머와 반응하여 분지화되기 전에, 후술하는 GPC 방법에 의해 측정할 때 약 10,000, 바람직하게는 약 30,000, 보다 바람직하게는 약 40,000 내지 약 500,000, 바람직하게는 300,000, 보다 바람직하게는 약 250,000의 수평균분자량을 갖는다.

<22> 락타이드의 중합에 의해 PLA를 제조하기 위한 특히 적합한 방법은 미국 특허 제5,247,059호, 미국 특허 제5,258,488호 및 미국 특허 제5,274,073호에 개시되어 있다. 상기 바람직한 중합 방법은 전형적으로 탈휘발화(devolatilization) 단계를 포함하며, 이 과정에서 폴리머의 자유 락타이드 양이 바람직하게는 1 중량% 미만, 보다 바람직하게는 0.5 중량% 미만으로 감소된다. 용융-안정성 락타이드 폴리머를 생산하기 위하여, 중합 방법의 마지막에 상기 촉매를 제거 또는 불활성화시키는 것이 바람직하다. 이것은 상기 촉매를 침전시키거나, 또는 바람직하게는 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; 힌더드(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.

<23> 상기 아크릴레이트 폴리머 또는 코폴리머는 23℃에서 고형인 것을 특징으로 하고, (분자 당 약 3 내지 약 10 또는 약 4 내지 약 8과 같이) 분자 당 평균 약 2 내지 약 15개의 자유 에폭사이드기를 포함하며, 적어도 하나의 에폭시-관능성 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 모노머, 바람직하게는 적어도 하나의 추가 모노머와 공중합된 중합 산물이 된다.

<24> 상기 아크릴레이트 폴리머 또는 코폴리머는 에폭사이드기 당 분자량이 약 200-500 또는 약 200-400과 같이 약 150 내지 약 700을 갖는 것이 적합하다. 상기 아크릴레이트 폴리머 또는 코폴리머는 수평균분자량이 약 1,500-5,000 또는 약 1,800-3,000과 같이 약 1,000-6,000을 갖는 것이 적합하다.

<25> 상기 에폭시-관능성 모노머는 에폭사이드기 및 적어도 하나의 아크릴기(CH_2=CH-C(O)-) 또는 메타크릴기(CH_2=C(CH_3)-C(O)-)를 포함한다. 글리시딜 아크릴레이트 및 글리시딜 메타크릴레이트는 이러한 에폭시-관능성 모노머의 예이다. 추가적인 모노머는 예를 들면 메타크릴 모노머, 아크릴 모노머, 비닐 방향족 모노머 또는 이들 중 2 이상의 혼합물일 수 있다. 상기 추가적인 모노머는 "비관능성"이며, 이는 상기 추가적인 모노머가 PLA 수지와 반응하는 기, 특히 상기 수지 상의 히드록시 또는 카르복시 말단기와 반응하는 기가 결여되어 있음을 의미한다. 상기 추가적인 모노머는, 예를 들면 아크릴산, 메타크릴산, 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 부틸 메타크릴레이트, 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 이소부틸 메타크릴레이트, 이소부틸 아크릴레이트, 시클로헥실 메타크릴레이트, 시클로헥실 아크릴레이트, 이소보닐(isobornyl) 아크릴레이트, 이소보닐 메타크릴레이트, 히드록시에틸 메타크릴레이트, 히드록시에틸 아크릴레이트, 히드록시부틸 메타크릴레이트, 히드록시부틸 아크릴레이트, 스티렌, 비닐 나프탈렌 등, 또는 이들 중 2 이상의 혼합물일 수 있다. 바람직한 코폴리머는 에폭시-관능성 아크릴 또는 메타크릴 모노머, 적어도 하나의 추가적인 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 모노머, 및 스티렌과 같은 비닐 방향족 모노머의 코폴리머이다.

<26> 상기 아크릴레이트 폴리머 또는 코폴리머는 미국 특허 제6,552,144에 개시되어 있는 중합 방법에 따라 편리하게 제조된다.

<27> 적합한 아크릴레이트 코폴리머는 존슨 폴리머사의 상품명 존크릴(Joncryl)®로부터 상업적으로 가용하다. 특히 바람직한 제품은 존크릴® 4300, 존크릴® 4368 및 존크릴® 4369 폴리머를 포함한다.

<28> 긴 사슬 분지를 형성하기 위하여, 1몰의 PLA 수지 당 약 0.5몰 까지의 아크릴레이트 폴리머 또는 코폴리머가 사용된다. 약 0.5몰/몰까지의 농도에서는, 평균 2개의 PLA 수지가 각 아크릴레이트 폴리머 또는 코폴리머 분자에 의해 커플링될 것이다(각 PLA 수지 분자는 말단 카르복시기를 통해 상기 코폴리머와 평균 단일관능적으로 반응하는 것으로 추정). 실제 경우에 있어서, 커플링되지 않은 PLA 수지 분자, 단일 PLA 수지 분자 및 아크릴레이트 폴리머 또는 코폴리머 분자의 부가물(adduct), 및 2개의 커플링된 PLA 수지 분자로부터 상기 아크릴레이트 폴리머 또는 코폴리머의 에폭시 관능성과 동일한 수로 커플링된 PLA 수지 분자까지를 포함하는 커플링된 종(species)을 포함하는 반응 산물의 분포가 존재할 것이다. 아크릴레이트 폴리머 또는 코폴리머의 양이 1몰의 PLA 수지 당 약 0.5 몰로 감소되면, 더 많은 고(高)분지된 종과 소수의 분지되지 않은 종을 포함하는 덜 균일한 혼합물을 형성하는 경향이 있다. 긴-사슬 분지된 PLA 수지 산물을 원할 때에는 1몰의 PLA 수지 당 약 0.02 내지 약 0.45몰의 아크릴레이트 폴리머 또는 코폴리머를 사용하는 것이 바람직하다. 긴-사슬 분지된 산물을 제조하기 위한 다른 적합한 범위는 1몰의 PLA 수지 당 약 0.05 내지 약 0.4몰의 아크릴레이트 폴리머 또는 코폴리머이다. 1몰의 PLA 수지 당 상기 아크릴레이트 폴리머 또는 코폴리머 상의 에폭시기의 당량 수는 약 0.1 내지 4, 특히 약 0.3 내지 약 2.7의 범위인 것이 유리하다. 1몰의 PLA 수지 당 1당량 초과의 에폭사이드가 사용되면, 그 분지된 산물은 약간의 자유 에폭사이드기를 포함할 것이다.

<29> 1몰의 PLA 수지 당 0.5몰 이상의 아크릴레이트 폴리머 또는 코폴리머의 양은 분지화를 추가로 증가시키지 않는 경향이 있다. 대신, 1몰의 PLA 수지 및 1몰의 아크릴레이트 폴리머 또는 코폴리머의 선형 반응 산물의 형성이 점차 증가하는 경향이 있다. 이러한 경향은 많은 다른 분지화 메카니즘에서의 문제점인 겔 형성을 방지한다. 그 결과물인 부가물은 자유 에폭사이드기를 포함하며, 이것은 아래에 개시된 바와 같은 다양한 적용분야에서 이들이 적합하도록 한다.

<30> 에폭시-함유 PLA 수지 부가물을 생산하는 능력은 매우 유익할 수 있는데, 그 이유는 높은 농도의 아크릴레이트 폴리머 또는 코폴리머를 이용하여 마스터배치를 용이하게 형성할 수 있도록 하기 때문이다. 상기 마스터배치는 1몰의 PLA 수지 당 약 0.5, 1.0 또는 2.0몰의 아크릴레이트 폴리머 또는 코폴리머 내지 1몰의 PLA 수지 당 약 20몰, 특히 약 8몰 및 특히 약 3몰의 아크릴레이트 폴리머 또는 코폴리머로 제조될 수 있다. 결과물인 마스터배치는 낮은 농도의 더욱 고분지된 물질과 더불어 1차적으로 1:1 선형 반응 산물을 포함한다. 상기 마스터배치는 또한 이후의 용융 가공 작업 과정에서 다른 PLA 수지 분자와 반응하여 추가로 분지를 형성할 수 있는 자유 에폭사이드기를 포함할 수 있다. 1몰의 PLA 수지 당 1몰 초과의 아크릴레이트 폴리머 또는 코폴리머가 사용되면, 상기 마스터배치 물질은 또한 몇몇 미반응 아크릴레이트 폴리머 또는 코폴리머를 포함할 수 있다.

<31> 상기 마스터배치 물질은 용융-가공 PLA 수지에 적합한 온도에서 용융 유동할 수 있다는 이점을 갖는다. 이후, 상기 마스터배치 물질은 용융-가공 작업 과정에서 추가적인 PLA 수지와 용융-혼합되어 원하는 유동학 특성을 갖는 변형된 PLA 수지를 형성할 수 있다. 상기 마스터배치 방법은 계량시의 정확성 향상, 아크릴레이트 폴리머 또는 코폴리머의 매우 국소화된(localized) 농도의 회피 (및 고분지화된 반응 산물의 국소화된 고농도 형성의 회피), 및 PLA 수지로의 쉽고 더 균일한 혼합을 포함하는 몇 가지 이점을 갖는다. 첨가된 PLA는 추가로 분지를

도입하기 위하여 마스터배치 내의 미반응 에폭사이드기와 반응할 것이다.

<32> 상기 에폭시-관능성 PLA 수지는 또한 반응성 상용화제로 유용하다. 이것은 보통 비상용성이지만 각각 에폭사이드기와 반응할 수 있는 관능기를 포함하고 있는 2 이상의 다른 수지와 용융 혼합될 수 있다. 용융 가공 조건(또는 단순히 증가된 온도) 하에서, 상기 관능기는 마스터배치 상의 에폭사이드기와 반응하여 상기 에폭시-관능성 PLA 수지의 잔기와 결합되는 그래프트(graft) 폴리머를 형성한다. 카르복시산 및 아미노기를 포함하는 수지가 특히 관심이 있다. 이들은 (고밀도 폴리에틸렌, 저밀도 폴리에틸렌, 선형 저밀도 폴리에틸렌, 실질적으로 선형인 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리이소부틸렌, 에틸렌-프로필렌 코폴리머, 에틸렌-스티렌 인터폴리머 등과 같이 이러한 기를 제공하기 위해 변형된) 카르복시- 또는 아미노-관능성 폴리올레핀, 에틸렌-아크릴산 코폴리머, 폴리아크릴산, (헌츠만 화학사(Huntsman Chemicals)로부터 입수가능한 제파민(Jeffamin)® 물질과 같은) 아민-말단 폴리에테르, 카르복시-말단 폴리카보네이트 및 폴리에스테르, 및 폴리젖산을 포함한다.

<33> 이와 유사하게, 상기 에폭시-관능성 PLA 수지는 타이층으로 사용되어, 공압출 공정에서와 같이 비상용성 수지와 함께 부착하는 것을 도울 수 있다. 전술한 바와 같이, 상기 수지는 상기 에폭시-관능성 PLA 수지와 결합하기 위한 부위를 제공하는 에폭시-반응성 관능기를 가져야 한다. 마지막 문단에서 개시된 수지는 이러한 방식으로 함께 부착될 수 있다.

<34> 상기 아크릴레이트 폴리머 또는 코폴리머와 PLA 수지의 반응은 전형적으로 상기 PLA 수지의 유리 전이 온도를 초과하는 향상된 온도에서 일어난다. 약 100-250℃의 반응 온도가 일반적으로 적합하며, PLA 수지의 최소 열분해와 함께 양호한 반응 속도를 얻기 위해 약 140-220℃의 온도인 것이 바람직하다. 상기 반응 속도는 온도에 따라 변할 것이다. 상기 범위에서의 가공 온도에서, 약 0.1-20분, 특히 0.2 내지 10분의 반응 시간이 전형적으로 충분하다. 상기 분지된 산물을 제조하기 위한 편리한 방법은 전술한 범위의 혼합 온도에서 상기 PLA 수지와 아크릴레이트 폴리머 또는 코폴리머를 압출기로 공급하는 것이다. 작업 속도는 일반적으로 상기 압출기 내에서의 혼합물의 체류 시간(residence time)이 상기에서 언급한 범위 내가 되도록 선택된다.

<35> 상기 분지화 단계는, 상기 PLA 수지를 예를 들면 섬유, 필름, 시트, 발포체제, 열성형 물품 또는 성형 물품으로 제조하기 위한 일반적인 용융 공정 내로 병합될 수 있다. 상기 아크릴레이트 폴리머 또는 코폴리머는 상기 PLA 수지와 반응하여 원하는 분지를 형성하기에 충분한 시간을 부여하는 시점에서 상기 용융-가공 공정 내로 첨가된다. 상기 아크릴레이트 폴리머 또는 코폴리머는 개별 공급, 전술한 마스터배치, 또는 상기 PLA 수지와의 건조 혼합과 같은 몇 가지 방식으로 첨가될 수 있다. 상기 가공 온도 및 체류 시간이 충분하다면, 상기 분지 반응은 용융 가공 단계 과정에서 일어난다. 이후, 새롭게 형성된 분지된 PLA 수지는 적합한 다이(die)를 통해 압출되거나 또는 적합한 주형으로 사출되어 섬유, 필름, 시트, 발포체 열성형 물품 또는 성형 물품과 같은 원하는 제조 물품을 형성한다. 만일 상기 용융-가공 과정에서 분지 반응이 끝나게 되지 않는 조건이라면, 상기 PLA 물품은 순차적으로 열-경화되어 분지 반응을 끝마칠 수 있다.

<36> 추가로 분지를 증가시키거나 또는 다른 이유를 위하여, 상기 아크릴레이트 폴리머 또는 코폴리머와 함께 다른 분지제를 사용하는 것이 가능하다. 퍼옥사이드 분지제를 함께 사용하는 것이 특히 관심이 있는데, 그 이유는 상기 퍼옥사이드 분지제는 아크릴레이트 폴리머 또는 코폴리머에서 오염물을 형성하고, 상기 오염물을 상기 폴리머 상에 결합시킬 수 있는 모노머 또는 올리고머 종과 함께 반응할 수 있기 때문이다. 이것은 생산 시 휘발성을 감소시키고, 원하지 않는 저분자량 종의 형성을 방지하는 것을 도와준다.

<37> 상기 분지된 PLA 수지는 적어도 약 1.9, 바람직하게는 적어도 약 2.1, 보다 바람직하게는 적어도 약 2.5 내지 약 5, 바람직하게는 약 4, 보다 바람직하게는 약 3.5의 다분산 지수(polydispersity index, PDI)(중량평균분자량 대 수평균분자량의 비율로 정의되며, 후술하는 GPC에 의해 측정됨)를 나타내는 것이 바람직하다. 상기 분지된 PLA 수지는 후술하는 조건 하에서 측정할 때 적어도 약 1.05, 바람직하게는 적어도 약 1.2, 보다 바람직하게는 적어도 약 1.4 및 특히 약 1.5 내지 2.0, 바람직하게는 약 1.8의 다이 팽창(swell)을 나타내는 것이 바람직하다.

<38> 본 발명의 분지된 PLA 수지는 섬유(스테이플(staple) 섬유, 모노필라멘트 섬유, 혼합 섬유, 가공된(textured) 섬유, 이성분(bicomponent) 섬유, 실 등을 포함), 캐스트 필름, 블로운(blown) 필름, 연신(oriented) 필름(스트레칭이 2 방향으로 동시에 또는 별개로 수행되는 2축 연신 필름을 포함), 압출된 발포체, 블로우 성형, 압축 성형, 시트 성형, 사출 성형, 압출 코팅, 종이 코팅 및 다른 적용분야를 포함하는 다양한 적용 분야에서 유용하다. 일반적으로, 본 발명의 분지된 PLA 수지는 대응하는 선형 PLA 수지가 사용되는 것과 동일한 적용분야와 더불어 더 나은 유동학 특성이 요구되는 다른 적용분야에서 사용될 수 있다. 상기 분지된 PLA 수지는 뛰어난 전단 박화(shear thinning) 및/또는 높은 용융 장력이 요구되는 적용분야에서 특히 유용하다.

<39> 본 발명의 분지된 PLA 수지는 항산화제, 보존제, 촉매 불활성화제, 안정제, 가소제, 충진제, 조핵제(nucleating agent), 착색제 및 블로우제(blowing agent)를 포함하는 모든 종류의 첨가제와 함께 혼합될 수 있다. 상기 분지된 PLA 수지는 다른 수지와 함께 혼합되거나, 및 다른 물질과 적층 또는 공압출되어 복합 구조를 형성할 수 있다.

<40> 본 발명의 분지된 PLA는 또한 추가 양의 선형 폴리젖산 폴리머와 혼합되어 맞춤형 유동학 특성을 갖는 혼합 폴리머를 생산할 수 있다. 또한, 폴리에스테르, 폴리히드록시알카노에이트, 폴리카보네이트, 폴리스티레닉(polystyrenics), 폴리올레핀 등과 같은 다른 폴리머와 함께 혼합될 수 있다.

실 시 예

<41> 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위해 제공되며, 그 범위를 제한할 의도는 아니다. 달리 나타내지 않는다면, 모든 부(part) 및 백분율을 중량 기준이다.

<42> 실시예 1 내지 실시예 4 및 비교 샘플 A

<43> PLA 수지 A는 88.6%의 L- 및 11.4%의 D-락타이드의 코폴리머로서, 30℃에서 클로로포름 내의 1 중량% 용액으로 4.05의 상대 점도를 갖는다. PLA 수지 A는 대략 분자 당 1개의 말단 카르복시기와 분자 당 1개의 말단 히드록시기를 포함하며, 약 218,000의 M_w를 갖는다. 본 실시예에서의 분자량은 겔 투과 크로마토그래피에 의해 아래와 같이 측정된다: 1.0 g의 샘플을 10 ml의 염화 메틸렌에 용해한다. 0.25 ml 당량의 스톡(stock) 용액을 20 ml의 바이알로 옮기고, 5 ml 테트라히드로퓨란으로 희석한다. 샘플을 0.45 ㎛ 주사기 필터로 오토샘플러 바이알에 여과한다. 워터스 얼라이언스(Waters Alliance) 2690 액체 크로마토그래피 시스템을 펌프 및 오토샘플러로 사용한다. 용출액(eluant)은 테트라히드로퓨란이며, 유속은 1 ml/분이고, 온도는 35℃ 이다. 주입 부피는 50 ㎕ 이다. 3개의 워터스 겔 투과 칼럼(7.8 X 300 ㎜ 스트리라겔(Stryragel) HR5, HR4 및 HR1)을 사용한다. 검출기는 워터스 모델 410 시차굴절계(differential refractometer) 이다. 데이터는 어메리칸 폴리머 스탠다드사의 좁은 분획 폴리스티렌 표준을 이용하여 생성된 3차 캘리브레이션(calibration)을 이용하여 워터스 엠파워 소프트웨어를 구동하는 개인용 컴퓨터에서 수집 및 분석한다.

<44> 실시예 1 내지 실시예 4의 분지된 PLA 수지는 PLA 수지 A 및 존크릴® 4368 아크릴 코폴리머를 개별적으로 50 ㎜, 동시회전형 2축 압출기로 공급함으로써 제조한다. 상기 존크릴® 4368 아크릴 코폴리머는 대략 2,000의 수평균분자량, 약 285의 에폭시기 당 분자량 및 분자 당 평균 ~7개의 에폭시기를 갖는다. 상기 압출기의 가열 구역에서의 온도 세팅은 구역 1에서는 120℃, 구역 2에서는 170℃, 구역 3에서는 220℃, 구역 4-10에서는 240℃ 및 구역 11에서는 236℃ 이다. 성분 비율은 표 1에 나타낸 바와 같이 다양하다. 공급 속도는 압출기에서의 반응물의 체류 시간을 다양하게 하기 위해 아래에 나타낸 바와 같이 다양하게 한다. 결과물인 분지된 PLA 수지를 압출 및 펠렛화한다. 분자량, 상대 점도, 용융 유속 및 다이 팽창을 측정한다. 비교를 위하여, PLA 수지 A를 아크릴레이트 코폴리머의 첨가없이 상기와 동일한 조건 하에 용융 가공한다. 결과는 표 1에 나타나 있다.

표 1

<45>

	특성								
실시예 번호	아크릴레이트 코폴리머 중량%[1]	Eq./Mol 비율[2]	공급 속도, pph[3]	MFR[4]	다이 팽창[4]	RV	M_n, 000[5]	M_w, 000[5]	PDI
A*	0	0		8.76	1.03	3.34	93	185	1.98
1	0.17	0.37	150	2.53	N.D.	3.93	111	282	2.55
2	0.20	0.45	200	4.22	1.52	4.05	109	290	2.66
3	0.25	0.56	175	1.43	2.08	4.20	106	342	3.24
4	0.23	0.51	100	1.36	2.01	4.72	117	397	3.38

<46> *: 본 발명의 실시예가 아님. 1: 혼합물 A의 중량 기준. 2: PLA 수지 1몰 당 아크릴레이트 코폴리머의 대략적인 당량. 상기 값은 폴리스티렌 표준을 이용하여 겔 투과 크로마토그래피에 의해 얻어진 M_n 측정값으로부터 계산된다. 4,000 이하의 분자량을 갖는 종은 M_n 결정을 위한 목적으로는 무시한다. M_n 측정은 PLA와 폴리스티렌 표준과의 팽창 차이를 반영하기 위해 0.6을 곱하여 조정한다. 3: 시간당 압출된 혼합물의 무게(파운드). 4: 펠렛은 100℃, 진공 하에서 100 cc/분 속도의 질소로 청소된 진공 오븐에서 건조한다. 건조된 샘플을 상기

오븐에서 제거하고, 마개를 씌우고 즉시 구동한다. 용융 흐름은 2.16 kg의 무게 및 대략 0.0825 인치의 다이 직경을 갖는 티니어스 올센 압출 가소도계(Tinius Olsen Extrusion Plastometer) 압출 플라스토미터 상에서 210℃에서 측정한다. 샘플 펠렛을 상기 장치의 배럴(barrel)에 부하하고, 상기 부하를 적용하기 전에 5분 동안 유지한다. 용융 흐름 속도를 계산하기 위하여 각 1분간 적어도 3번 측정한 평균을 사용한다. 다이 팽창 측정용 샘플은 용융 흐름 구동 과정에서 수집한다. 대략 1인치 길이의 용융된 폴리머 사슬을 다이에서 자르고 냉각시킨다. 상기 사슬의 지름을 상기 다이의 공지된 지름에 의해 측정하고 나누어 다이를 팽창시킨다. 개시된 결과는 적어도 5번 측정한 것의 평균이다. 5: 폴리스티렌 표준에 대한 상대값.

<47> 상기 용융 흐름 속도, 다이 팽창, 상대 점도, 분자량 및 다분산도 측정은 모두 상기 조건 하에서 PLA 수지의 현저한 분지화가 일어났음을 나타낸다.

<48> 실시예 5 내지 실시예 7 및 비교 샘플 B

<49> PLA 수지 B는 90.5%의 L- 및 9.5%의 D-락타이드의 코폴리머로서, 30℃에서 클로로포름 내의 1 중량% 용액으로 3.04의 상대 점도를 가지며, 약 170,000의 M_w를 갖는다. PLA 수지 B는 대략 분자 당 1개의 말단 카르복시기와 분자 당 1개의 말단 히드록시기를 포함한다.

<50> 실시예 5 내지 7의 분지된 PLA 수지는 실시예 1 내지 실시예 4에서 개시된 것과 동일한 방식으로 제조 및 평가된다. 비교를 위하여, PLA 수지 B를 아크릴레이트 코폴리머의 첨가없이 상기와 동일한 조건 하에 용융 가공한다. 결과는 표 2에 나타나 있다.

표 2

<51>

	특성								
실시예 번호	아크릴레이트 코폴리머 중량%[1]	Eq./Mol 비율[2]	공급 속도, pph[3]	MFR[4]	다이 팽창[4]	RV	M_n, 000[5]	M_w, 000[5]	PDI
B*	0	0	100	16.07	0.99	3.04	84	159	1.88
5	0.17	0.32	150	11.80	1.13	3.20	88	190	2.17
6	0.40	0.76	100	6.97	1.53	3.60	98	254	2.59
7	0.6	1.15	100	3.32	1.88	4.06	109	329	3.01

<52> *: 본 발명의 실시예가 아님. 1-5: 표 1의 1-5 주석을 참조.

<53> 전술한 바와 같이, 상기 용융 흐름 속도, 다이 팽창, 상대 점도, 분자량 및 다분산도 측정은 모두 상기 조건 하에서 PLA 수지의 현저한 분지화가 일어났음을 나타낸다.

<54> 실시예 8 내지 실시예 10 및 비교 샘플 C

<55> PLA 수지 C는 93.1%의 L- 및 6.9%의 D-락타이드의 코폴리머로서, 30℃에서 클로로포름 내의 1 중량% 용액으로 2.60의 상대 점도를 가지며, 약 124,000의 M_w를 갖는다. PLA 수지 C는 대략 분자 당 1개의 말단 카르복시기와 분자 당 1개의 말단 히드록시기를 포함한다.

<56> 실시예 8 내지 10의 분지된 PLA 수지는, 11개의 가열 구역을 갖는 더 작은 34-㎜ 압출기를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1 내지 실시예 4에서 개시된 것과 동일한 방식으로 제조 및 평가된다. 비교를 위하여, PLA 수지 C를 아크릴레이트 코폴리머의 첨가없이 상기와 동일한 조건 하에 용융 가공한다. 결과는 표 3에 나타나 있다.

표 3

<57>

	특성							
실시예 번호	아크릴레이트 코폴리머 중량%[1]	Eq./Mol 비율[2]	MFR[3]	다이 팽창[3]	RV	M_n, 000[4]	M_w, 000[4]	PDI
C*	0	0	47.4	N.D.	2.60	61	116	1.89
8	0.20	0.26	N.D.	N.D.	N.D.	59	154	2.62
9	0.40	0.53	N.D.	N.D.	N.D.	60	163	2.70
10	0.60	0.79	N.D.	N.D.	N.D.	63	195	3.05

<58> *: 본 발명의 실시예가 아님. 1-4: 표 1의 1, 2, 4 및 5 주석을 참조.

<59> 전술한 바와 같이, 상기 분자량 및 다분산도 측정은 모두 상기 조건 하에서 PLA 수지의 현저한 분지화가 일어났음을 나타낸다.

<60> 실시예 11 내지 실시예 14 및 비교 샘플 D

<61> PLA 수지 D는 95%의 L- 및 5%의 D-락타이드의 코폴리머로서, 30℃에서 클로로포름 내의 1 중량% 용액으로 2.52의 상대 점도를 가지며, 약 108,000의 M_w를 갖는다. PLA 수지 D는 대략 분자 당 1개의 말단 카르복시기와 분자당 1개의 말단 히드록시기를 포함한다.

<62> 실시예 11 내지 14의 분지된 PLA 수지는 실시예 8 내지 실시예 10에서 개시된 것과 동일한 방식으로 제조 및 평가된다. 비교를 위하여, PLA 수지 D를 아크릴레이트 코폴리머의 첨가없이 상기와 동일한 조건 하에 용융 가공한다. 결과는 표 4에 나타나 있다.

표 4

<63>

	특성							
실시예 번호	아크릴레이트 코폴리머 중량%[1]	Eq./Mol 비율[2]	MFR[3]	다이 팽창[3]	RV	M_n, 000[4]	M_w, 000[4]	PDI
D*	0	0	53.8	N.D.	2.52	65	112	1.71
11	0.20	0.26	N.D.	N.D.	N.D.	68	177	2.59
12	0.40	0.52	N.D.	N.D.	N.D.	70	194	2.75
13	0.60	0.78	N.D.	N.D.	N.D.	68	180	2.64
14	0.80	1.04	N.D.	N.D.	N.D.	77	230	2.98

<64> *: 본 발명의 실시예가 아님. 1-4: 표 1의 1, 2, 4 및 5 주석을 참조.

<65> 전술한 바와 같이, 상기 분자량 및 다분산도 측정은 모두 상기 조건 하에서 PLA 수지의 현저한 분지화가 일어났음을 나타낸다.

<66> 실시예 15

<67> PLA 수지 B와 존크릴®4368 아크릴레이트 폴리머 분량을 개별적으로 45℃ 진공 오븐에서 밤새 건조시킨다. 건조된 물질을 롤러 날을 갖는 60 cc 3-구역 믹싱 볼(bowl)이 장착된 브라벤더 플라스티코더(Brabender Plasticorder) PL2100 믹서를 이용하여 혼합한다. 롤러 날의 속도는 ~150/초의 최대 전단 속도와 동등한 60 rpm으로 세팅한다. 99.5 중량부의 PLA 수지 B를 상기 볼에 충진하고, 210℃에서 6분간 가열한다. 이후, 0.5 중량부의 아크릴레이트 폴리머를 첨가하고 추가로 9분간 혼합한다. 혼합 기간 동안 토크(torque)를 측정하여, 상기 PLA 수지 및 아크릴레이트 폴리머간의 반응 진행을 간접 측정한다. 상기 토크는 아크릴레이트 폴리머를 첨가한 후 약 4.7분에 최대에 도달한다.

<68> 실험을 225℃의 혼합 온도에서 반복할 때, 상기 토크는 아크릴레이트 폴리머 첨가 후 3.3분에 최대에 도달한다. 240℃에서 다시 반복할 때, 상기 토크는 아크릴레이트 폴리머 첨가 후 약 2.1분에 최대에 도달한다.

<69> 실시예 16 내지 실시예 20 및 비교 샘플 E

<70> 마스터배치는 34-㎜, 11-가열 구역 압출기를 이용하여 ~90,000의 M_n 및 ~170,000의 M_w를 갖는 많은 양의 PLA 수지 B와 존크릴®4368 아크릴레이트 폴리머로부터 제조된다. 실시예 16에 있어서, 가열 구역의 온도는 구역 1에서는 170℃, 구역 2에서는 180℃, 구역 3-10에서는 200℃ 및 구역 11에서는 220℃ 이다. 실시예 17에서의 가열 구역의 온도는, 마지막 구역의 온도가 225℃인 것을 제외하고는 동일하다. 실시예 16에 있어서, 상기 PLA 수지는 약 20 파운드/시간으로 공급되고, 상기 아크릴레이트 수지는 약 2 파운드/시간으로 공급된다. 실시예 17에 있어서, 상기 공급 속도는 각각 18 및 2 파운드/시간이다. 이것은 1몰의 PLA 수지 당 약 19.64 당량의 에폭시기와 동등하다.

<71> 고 농도의 분지제에도 불구하고, 양쪽 물질 모두 상기 압출기를 통해 용이하게 가공된다.

<72> 실시예 17의 마스터배치는 추가 양의 PLA 수지 B와 혼합함으로써 실시예 18 내지 실시예 20을 강하 구동(let-down run)시키기 위해 사용된다. 실시예 18을 형성하기 위하여, 실시예 17의 마스터배치 및 PLA 수지 B는 동일한 34-㎜ 압출기 상에서 4:96 중량비로 혼합된다. 가열 구역의 온도는 구역 1에서는 150℃, 구역 2에서는 170℃, 구역 3-10에서는 210℃ 및 구역 11에서는 235℃이다. 실시예 19 및 실시예 20은 각각 그 비율을 8:92 및 15:85로 한 것을 제외하고는 동일한 방식으로 만든다. 비교를 위하여, 순수한 PLA 수지 B 부분을 유사한 조건하에서 상기 압출기를 통해 가공한다. 분자량 및 다분산도는 표 5에 나타나 있다.

표 5

<73>

	특성			
실시예 또는 비교 샘플 번호	아크릴레이트 코폴리머 중량%	M_n[1]	M_w[1]	PDI
E	0	76,000	140,000	1.85
18	0.4	87,000	219,000	2.51
19	0.6	93,000	266,000	2.94
20	1.5	116,000	387,000	3.35

<74> 실시예 18 및 실시예 19 각각은, 시트의 겔화 증거를 눈으로 조사하기 위해 캐스트 필름을 통해 압출되어 ~1 밀(mil)의 시트를 생산한다. 실시예 20은 ~15 밀 시트로 압출된다. 실시예 20은 높은 분자량 때문에 얇은 게이지로 연신되는 능력을 갖지 않는다. 어떤 시트 물질들도 현저한 겔화의 증거는 없다.

<75> 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.