



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0043441
(43) 공개일자 2020년04월27일

- | | |
|--|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 <i>C08L 67/04</i> (2006.01) <i>C08J 3/22</i> (2006.01)
 <i>C08L 1/02</i> (2006.01) <i>C08L 101/16</i> (2006.01)
 <i>C08L 23/08</i> (2006.01) <i>C08L 3/02</i> (2006.01)
 <i>C08L 5/00</i> (2006.01) <i>C12N 9/16</i> (2006.01)
 <i>C12N 9/18</i> (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
 <i>C08L 67/04</i> (2013.01)
 <i>C08J 3/226</i> (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2020-7008129
 (22) 출원일자(국제) 2018년08월31일
 심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2020년03월19일
 (86) 국제출원번호 PCT/EP2018/073416
 (87) 국제공개번호 WO 2019/043134
 국제공개일자 2019년03월07일</p> <p>(30) 우선권주장
 17188781.3 2017년08월31일
 유럽특허청(EPO)(EP)</p> | <p>(71) 출원인
 카르비오리스
 프랑스, 69200 리옹, 뤼 앙드레 메사쥐 자크 드 라 그라비에르</p> <p>(72) 발명자
 달리베이 메디하
 프랑스, 63000 클레르몽-페랑, 2 블러바드 코테 블라틴
 아르나울트 클레멘타인
 프랑스, 63100 클레르몽-페랑, 44 뤼 샴플루히 아 파트먼트 에이204
 오클레어 나디아
 프랑스, 63800 쿠르농-도베르뉴, 43 뤼 드 라 로 세</p> <p>(74) 대리인
 특허법인한얼</p> |
|--|--|

전체 청구항 수 : 총 45 항

(54) 발명의 명칭 **효소를 포함하는 생분해성 폴리에스테르 물품**

(57) 요약

본 발명은 폴리에스테르 및 이러한 폴리에스테르를 분해할 수 있는 생물학적 개체를 포함하는 신규한 생분해성 플라스틱 제품에 관한 것이며, 상기 생물학적 개체는 플라스틱 물품 중에 균질하게 분산되어 있다. 본 발명은 또한, 액체 조성물 중에 또는 마스터배치 중에 선택된 담체를 갖는 생물학적 개체를 폴리에스테르와 혼합하는 단계를 포함하는, 상기 플라스틱 물품의 제조방법에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

C08L 1/02 (2013.01)
C08L 101/16 (2013.01)
C08L 23/0853 (2013.01)
C08L 3/02 (2013.01)
C08L 5/00 (2013.01)
C12N 9/16 (2013.01)
C12N 9/18 (2013.01)
C08L 2201/06 (2013.01)
C08L 2310/00 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

적어도 하나의 폴리에스테르 및 폴리에스테르-분해 활성을 갖는 생물학적 개체를 포함하는 생분해성 플라스틱 물품으로서, 다당류, 및 임의로 140℃ 미만의 용융 온도 및/또는 70℃ 미만의 유리 전이 온도를 갖는 담체 중합체 중에서 선택되는 담체를 포함하며, 생물학적 개체는 상기 폴리에스테르를 분해할 수 있으며 플라스틱 물품 중에 균질하게 분산되는, 생분해성 플라스틱 물품.

청구항 2

제1항에 있어서, 폴리에스테르가 140℃ 초과 용융 온도를 갖는, 생분해성 플라스틱 물품.

청구항 3

제2항에 있어서, 폴리에스테르가 락트산 및/또는 숙신산 및/또는 테레프탈산의 공중합체로부터 선택되는, 생분해성 플라스틱 물품.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중의 어느 한 항에 있어서, 다당류 담체가 전분 유도체, 천연 검, 해양 추출물, 미생물 및 동물 다당류 및 이들의 혼합물 중에서 선택되는, 생분해성 플라스틱 물품.

청구항 5

제4항에 있어서, 전분 유도체가 말토덱스트린인, 생분해성 플라스틱 물품.

청구항 6

제4항에 있어서, 천연 검이 아라비아 검, 구아 검, 트라가칸트 검, 카라야 검 및 이들의 혼합물 중에서 선택되는, 생분해성 플라스틱 물품.

청구항 7

제4항에 있어서, 천연 검이 아라비아 검인, 생분해성 플라스틱 물품.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중의 어느 한 항에 있어서, 폴리에스테르, 전분, EVA 및 이들의 혼합물 중에서 선택되는, 140℃ 미만의 용융 온도 및/또는 70℃ 미만의 유리 전이 온도를 갖는 담체 중합체를 포함하는, 생분해성 플라스틱 물품.

청구항 9

제8항에 있어서, 140℃ 미만의 용융 온도 및/또는 70℃ 미만의 유리 전이 온도를 갖는 담체 중합체가 폴리카프로락톤(PCL), 폴리부틸렌 숙시네이트 아디페이트(PBSA), 폴리부틸렌 아디페이트 테레프탈레이트(PBAT), 폴리디옥사논(PDS), 폴리하이드록시알카노에이트(PHA), 폴리락트산(PLA) 및 이들의 혼합물 중에서 선택된 폴리에스테르인, 생분해성 플라스틱 물품.

청구항 10

제8항에 있어서, 140℃ 미만의 용융 온도 및/또는 70℃ 미만의 유리 전이 온도를 갖는 중합체가 폴리카프로락톤(PCL), EVA, PBAT, PLA 및 이들의 혼합물 중에서 선택되는, 생분해성 플라스틱 물품.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중의 어느 한 항에 있어서, 폴리에스테르-분해 활성을 갖는 생물학적 개체가, 플라스틱 물품의 총 중량을 기준으로 하여, 11 중량% 미만을 나타내는, 생분해성 플라스틱 물품.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중의 어느 한 항에 있어서, 폴리에스테르-분해 활성을 갖는 생물학적 개체가 적어도 폴리에스테르-분해 활성을 갖는 효소를 포함하는, 생분해성 플라스틱 물품.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중의 어느 한 항에 있어서, 플라스틱 물품의 총 중량을 기준으로 하여:

- 폴리에스테르, 특히 폴리락트산(PLA) 10 내지 98 %,
- 다당류 담체 0.01 내지 10 %,
- 140℃ 미만의 용융 온도 및/또는 70℃ 미만의 유리 전이 온도를 갖는 담체 중합체 0 내지 30 % 및
- PLA-분해 활성을 갖는 생물학적 개체 0.01 내지 10 %

를 포함하는, 생분해성 플라스틱 물품.

청구항 14

제1항 내지 제13항 중의 어느 한 항에 있어서, 140℃ 미만의 용융 온도 및/또는 70℃ 미만의 유리 전이 온도를 갖는 담체 중합체를 적어도 3 % 포함하는, 생분해성 플라스틱 물품.

청구항 15

제1항 내지 제14항 중의 어느 한 항에 있어서, 0.1 % 내지 1 %의 다당류를 포함하는, 생분해성 플라스틱 물품.

청구항 16

제1항 내지 제15항 중의 어느 한 항에 있어서, 250 μm 미만의 두께를 갖는 플라스틱 필름인, 생분해성 플라스틱 물품.

청구항 17

제1항 내지 제16항 중의 어느 한 항에 있어서, 강성 물품인, 생분해성 플라스틱 물품.

청구항 18

적어도 하나의 폴리에스테르 및 폴리에스테르-분해 활성을 갖는 생물학적 개체를 포함하는 플라스틱 물품의 제조방법으로서, 생물학적 개체가 플라스틱 물품 중에 균질하게 분산되어 있고, 상기 방법은 폴리에스테르-분해 활성을 갖는 생물학적 개체 0.01 중량% 내지 10중량%를 적어도 하나의 상기 폴리에스테르와 혼합하는 단계 (a) 및 단계 (a)의 상기 혼합물을 플라스틱 물품으로 성형하는 단계 (b)를 포함하고,

생물학적 개체가,

- 폴리에스테르-분해 활성을 갖는 생물학적 개체, 담체 및 물을 포함하는 액체 조성물, 또는
- 폴리에스테르-분해 활성을 갖는 생물학적 개체 및 140℃ 미만의 용융 온도 및/또는 70℃ 미만의 유리 전이 온도를 갖는 담체 중합체를 포함하는 마스터배치

중에서 선택되는, 플라스틱 물품 중에 상기 생물학적 개체의 균질한 분산을 허용하기에 적합한 형태로 단계 (a) 동안 혼합되는, 플라스틱 물품의 제조방법.

청구항 19

제11항에 있어서, 혼합 단계 (a)가 폴리에스테르가 부분적으로 또는 완전히 용융된 상태에 있는 온도에서 및/또는 압출기에서 수행되는, 플라스틱 물품의 제조방법.

청구항 20

제18항 또는 제19항에 있어서, 폴리에스테르가 140℃ 초과 용융 온도를 갖는, 플라스틱 물품의 제조방법.

청구항 21

제18항 내지 제20항 중의 어느 한 항에 있어서, 폴리에스테르가 락트산 및/또는 숙신산 및/또는 테레프탈산의 공중합체로부터 선택되는, 플라스틱 물품의 제조방법.

청구항 22

제18항 내지 제21항 중의 어느 한 항에 있어서, 다당류 담체가 전분 유도체, 천연 검, 해양 추출물, 미생물 및 동물 다당류 및 이들의 혼합물 중에서 선택되는, 플라스틱 물품의 제조방법.

청구항 23

제22항에 있어서, 전분 유도체가 말토덱스트린인, 플라스틱 물품의 제조방법.

청구항 24

제22항에 있어서, 천연 검이 아라비아 검, 구아 검, 트라가칸트 검, 카라야 검 및 이들의 혼합물 중에서 선택되는, 플라스틱 물품의 제조방법.

청구항 25

제22항에 있어서, 천연 검이 아라비아 검인, 플라스틱 물품의 제조방법.

청구항 26

제18항 내지 제25항 중의 어느 한 항에 있어서, 140℃ 미만의 용융 온도 및/또는 70℃ 미만의 유리 전이 온도를 갖는 중합체가 폴리에스테르, 전분, EVA 및 이들의 혼합물 중에서 선택되는, 플라스틱 물품의 제조방법.

청구항 27

제26항에 있어서, 140℃ 미만의 용융 온도 및/또는 70℃ 미만의 유리 전이 온도를 갖는 담체 중합체가 폴리카프로락톤(PCL), 폴리부틸렌 숙시네이트 아디페이트(PBSA), 폴리부틸렌 아디페이트 테레프탈레이트(PBAT), 폴리디옥사논(PDS), 폴리하이드록시알카노에이트(PHA), 폴리락트산(PLA) 및 이들의 혼합물 중에서 선택되는 폴리에스테르인, 플라스틱 물품의 제조방법.

청구항 28

제26항에 있어서, 140℃ 미만의 용융 온도 및/또는 70℃ 미만의 유리 전이 온도를 갖는 담체 중합체가 폴리카프로락톤(PCL), PBAT, PLA, EVA 및 이들의 혼합물 중에서 선택되는, 플라스틱 물품의 제조방법.

청구항 29

폴리에스테르 및 상기 폴리에스테르를 분해하는 생물학적 개체를 포함하고 제18항 내지 제28항에서 정의된 방법으로부터 제조되는, 과립 형태의 플라스틱 조성물.

청구항 30

제1항 내지 제17항 중의 어느 한 항에 따른 플라스틱 물품 중에 생물학적 개체의 분산 균질성을 증가시키는 방법으로서, 상기 방법이 이러한 플라스틱 물품의 제조방법 동안, 생물학적 개체를, 폴리에스테르-분해 활성을 갖는 생물학적 개체, 다당류 담체 및 물을 포함하는 액체 조성물의 형태로 또는 폴리에스테르-분해 활성을 갖는 생물학적 개체 및 140℃ 미만의 용융 온도 및/또는 70℃ 미만의 유리 전이 온도를 갖는 담체 중합체를 포함하는 마스터배치의 형태로 도입하는 단계를 포함하는, 방법.

청구항 31

폴리에스테르-분해 활성을 갖는 생물학적 개체, 및 다당류 및 140℃ 미만의 용융 온도 및/또는 70℃ 미만의 유리 전이 온도를 갖는 담체 중합체 중에서 선택된 담체를 포함하는 마스터배치.

청구항 32

제31항에 있어서, 140℃ 미만의 용융 온도 및/또는 70℃ 미만의 유리 전이 온도를 갖는 담체 중합체가 폴리에스

테르, 전분, EVA 및 이들의 혼합물 중에서 선택되는, 마스터배치.

청구항 33

제32항에 있어서, 140℃ 미만의 용융 온도 및/또는 70℃ 미만의 유리 전이 온도를 갖는 중합체가 폴리카프로락톤(PCL), 폴리부틸렌 숙시네이트 아디페이트(PBSA), 폴리부틸렌 아디페이트 테레프탈레이트(PBAT), 폴리디옥사논(PDS), 폴리하이드록시알카노에이트(PHA), 폴리락트산(PLA) 및 이들의 혼합물 중에서 선택된 폴리에스테르인, 마스터배치.

청구항 34

제32항에 있어서, 140℃ 미만의 용융 온도 및/또는 70℃ 미만의 유리 전이 온도를 갖는 중합체가 폴리카프로락톤(PCL), EVA, PBAT, PLA 및 이들의 혼합물 중에서 선택되는, 마스터배치.

청구항 35

제31항 내지 제34항 중의 어느 한 항에 있어서, 140℃ 미만의 용융 온도 및/또는 70℃ 미만의 유리 전이 온도를 갖는 담체 중합체를, 마스터배치의 총 중량을 기준으로 하여, 50 중량% 내지 95 중량% 포함하는, 마스터배치.

청구항 36

제35항에 있어서, 140℃ 미만의 용융 온도 및/또는 70℃ 미만의 유리 전이 온도를 갖는 담체 중합체를 70 중량% 내지 90 중량% 포함하는, 마스터배치.

청구항 37

제31항 내지 제36항 중의 어느 한 항에 있어서, 생물학적 개체가 적어도 폴리에스테르 분해 활성을 갖는 효소를 포함하는, 마스터배치.

청구항 38

제31항 내지 제37항 중의 어느 한 항에 있어서, 마스터배치의 총 중량을 기준으로 하여, 5 중량% 내지 50 중량%의 생물학적 개체를 포함하는, 마스터배치.

청구항 39

제38항에 있어서, 10 % 내지 30 %의 생물학적 개체를 포함하는, 마스터배치.

청구항 40

제31항 내지 제39항 중의 어느 한 항에 있어서, 다당류 담체가 전분 유도체, 천연 검, 해양 추출물, 미생물 및 동물 다당류 및 이들의 혼합물 중에서 선택되는, 마스터배치.

청구항 41

제40항에 있어서, 전분 유도체가 말토덱스트린인, 마스터배치.

청구항 42

제40항에 있어서, 천연 검이 아라비아 검, 구아 검, 트라가칸트 검, 카라야 검 및 이들의 혼합물 중에서 선택되는, 마스터배치.

청구항 43

제40항에 있어서, 천연 검이 아라비아 검인, 마스터배치.

청구항 44

제31항 내지 제43항 중의 어느 한 항에 있어서, 1 % 내지 30 %의 다당류 담체를 포함하는, 마스터배치.

청구항 45

제44항에 있어서, 1 % 내지 15 %의 다당류 담체를 포함하는, 마스터배치.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 폴리에스테르 및 이러한 폴리에스테르를 분해할 수 있는 생물학적 개체를 포함하는 신규한 생분해성 플라스틱 물품에 관한 것이며, 상기 생물학적 개체는 플라스틱 물품 중에 균질하게 분산되어 있다. 본 발명은 또한, 액체 조성물 중에 또는 마스터배치 중에 선택된 담체를 갖는 생물학적 개체를 폴리에스테르와 혼합하는 단계를 포함하는, 상기 플라스틱 물품의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 플라스틱 환경 문제와 매립지 및 자연 서식지에 플라스틱 물품이 쌓이는 문제를 해결하고 특히 단기 제품(예를 들면, 백, 트레이를 포함하는 포장재, 용기, 병, 농업용 필름 등)에 대한 제한 법규를 준수하기 위해 다양한 생분해성 플라스틱 조성물이 개발되었다.

[0003] 이러한 플라스틱 조성물은 일반적으로 폴리에스테르, 가루(flour), 또는 다양한 곡물로부터 유래된 전분을 함유한다(US 5,739,244; US 6,176,915; US 2004/0167247; WO 2004/113433; FR 2 903 042; FR 2 856 405). 무기 화학 첨가제에 의해(WO 2010/041063) 또는 폴리에스테르를 분해할 수 있는 생물학적 개체의 포함에 의해(WO 2013/093355; WO 2016/198652; WO 2016/198650; WO 2016/146540; WO 2016/062695) 이러한 플라스틱 분해의 제어를 개선하기 위한 다양한 해법이 제안되었다. 제조된 플라스틱 물품은 중합체 내에 분산된 생물학적 개체, 특히 효소를 함유하고, 이러한 생물학적 개체가 없는 플라스틱 물품에 비해 개선된 생분해성을 갖는다.

[0004] 폴리에스테르 및 효소를 포함하는 물품의 제조가 이미 기술되었다면, 이의 구현은 수득된 물품의 균질성, 표면 조도 및 기계적 특성에 관한 기술적 문제를 야기할 수 있다. 공지되거나 제안된 제조방법은 효소의 응집체를 나타내는 불균질한 물품을 초래한다. 플라스틱 조성물에서 효소 분포의 불균질성은 물리적 특성 및 미학적 관점 면에서 많은 단점을 갖는다. 특히, 박막을 제조할 수 없다. 일부 예에서, 생물학적 개체의 분해 활성은 이러한 당업계의 방법에 의해 영향을 받을 수 있다.

[0005] 따라서, 본 발명은 물품 중에서 효소의 균질 분포를 나타내어 예상되는 물리적 성능으로 이어지는 생분해성 플라스틱 물품을 제공한다. 본 발명은 또한 개선된 분해성을 갖는 플라스틱 물품을 제공한다.

발명의 내용

[0006] 본 발명은 적어도 하나의 폴리에스테르 및 생물학적 개체를 포함하고 예상되는 물리적 성능 및 분해 성능을 나타내는 신규한 생분해성 플라스틱 물품을 제공한다.

[0007] 따라서, 본 발명의 목적은 적어도 하나의 폴리에스테르 및 폴리에스테르-분해 활성을 갖는 생물학적 개체를 포함하는 생분해성 플라스틱 물품으로서, 생물학적 개체가 상기 폴리에스테르를 분해할 수 있고 플라스틱 물품 중에 균질하게 분산되는, 생분해성 플라스틱 물품을 제공하는 것이다.

[0008] 본 발명은 적어도 하나의 폴리에스테르 및 폴리에스테르-분해 활성을 갖는 생물학적 개체를 포함하는 생분해성 플라스틱 물품으로서, 다당류, 및 임의로 140℃ 미만의 용융 온도 및/또는 70℃ 미만의 유리 전이 온도를 갖는 중합체(담체 중합체) 및 이들의 혼합물 중에서 선택되는 담체를 포함하며, 생물학적 개체는 상기 폴리에스테르를 분해할 수 있으며 플라스틱 물품 중에 균질하게 분산되는, 생분해성 플라스틱 물품을 제공한다.

[0009] 특히, 본 발명은, 플라스틱 물품의 총 중량을 기준으로 하여,

[0010] - 폴리락트산(PLA) 10 내지 98%,

[0011] - 다당류 0 내지 40 %,

[0012] - 담체 중합체 0 내지 40 %(단, 다당류 또는 중합체 중의 하나가 0 %인 경우, 나머지 하나는 0 %가 아니다) 및

[0013] - 플라스틱 물품 중에 균질하게 분산된 PLA-분해 활성을 갖는 생물학적 개체 0.01 내지 10 %

[0014] 를 포함하는 플라스틱 물품을 제공한다.

[0015] 본 발명은 또한 적어도 하나의 폴리에스테르 및 폴리에스테르-분해 활성을 갖는 생물학적 개체를 포함하는 플라

스틱 물품의 제조방법으로서, 생물학적 개체가 플라스틱 물품 중에 균질하게 분포되어 있는, 방법을 제공하며, 상기 방법은 폴리에스테르-분해 활성을 갖는 생물학적 개체 0.01 중량% 내지 10 중량%를 적어도 하나의 폴리에스테르와 혼합하는 단계 (a) 및 단계 (a)의 상기 혼합물을 플라스틱 물품으로 성형하는 단계 (b)를 포함하고,

[0016] 생물학적 개체가,

[0017] - 폴리에스테르-분해 활성을 갖는 생물학적 개체, 담체 및 물을 포함하는 액체 조성물, 또는

[0018] - 폴리에스테르-분해 활성을 갖는 생물학적 개체 및 140℃ 미만의 용융 온도 및/또는 70℃ 미만의 유리 전이 온도를 갖는 담체 중합체를 포함하는 마스터배치

[0019] 중에서 선택되는, 플라스틱 물품 중에 상기 생물학적 개체의 균질한 분산을 허용하기에 적합한 형태로 단계 (a) 동안 혼합된다.

[0020] 본 발명은 또한 폴리에스테르를 포함하는 플라스틱 물품 중의 생물학적 개체의 분산 균질성을 증가시키는 방법을 제공하며, 상기 방법은 이러한 플라스틱 물품의 제조방법 동안, 생물학적 개체를, 폴리에스테르-분해 활성을 갖는 생물학적 개체, 담체 및 물을 포함하는 액체 조성물의 형태로 또는 폴리에스테르-분해 활성을 갖는 생물학적 개체 및 140℃ 미만의 용융 온도 및/또는 70℃ 미만의 유리 전이 온도를 갖는 담체 중합체를 포함하는 마스터배치의 형태로 도입하는 단계를 포함한다.

[0021] 본 발명은 또한 폴리에스테르-분해 활성을 갖는 생물학적 개체 및 140℃ 미만의 용융 온도 및/또는 70℃ 미만의 유리 전이 온도를 갖는 담체 중합체 및 임의로 다당류를 포함하는 마스터배치를 제공한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0022] 본 발명은 생물학적 개체, 특히 효소의 균질한 분산이 개선된 신규한 플라스틱 물품 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명은 활성 생물학적 개체의 적절한 분포율을 갖는 이러한 물품이 일회용 및 단기 사용 플라스틱 물품에 대해 예상되는 물리적 특성 및 분해 특성에 응답하는 데 특히 이점이 있음을 보여준다.

정의

[0023] 본 개시는 다음 정의를 참조로 하여 가장 잘 이해될 것이다.

[0025] 본 발명의 맥락에서, 용어 "플라스틱 물품"은 플라스틱 시트, 필름, 튜브, 로드, 프로파일, 형상, 거대한 블록, 섬유 등과 같은 적어도 하나의 중합체로 제조된 임의의 아이템을 지칭한다. 바람직하게는, 플라스틱 물품은 강성 또는 가요성 포장재, 농업용 필름, 백 및 자루, 일회용 아이템 등과 같은 제품이다. 바람직하게는, 플라스틱 물품은 반결정질(semi-crystalline) 및/또는 비정질 중합체, 또는 반결정질 중합체 및 첨가제의 혼합물을 포함한다. 플라스틱 물품은 가소제, 무기 또는 유기 충전제와 같은 추가 물질 또는 첨가제를 함유할 수 있다. 본 발명에 따르면, 플라스틱 물품은 플라스틱 필름 또는 강성 플라스틱 물품으로부터 선택될 수 있다.

[0026] 본 발명에 따르면, 용어 "플라스틱 필름"은 250 μm 미만의 두께를 갖는 가요 성 플라스틱 시트(즉, 파단 없이 휘어질 수 있음)를 지칭한다. 박막은 100 μm 미만, 바람직하게는 50 μm 미만의 두께를 갖는 것으로 고려되고 바람직하게는 취입 필름 압출에 의해 제조되는 반면, 후막은 100 μm 초과 두께를 가지며 바람직하게는 캐스트 필름 압출에 의해 제조된다. 플라스틱 필름의 예는 농업용 필름, 플라스틱 백 또는 자루, 가요성 포장용 필름, 식품 필름, 우편물 필름, 라이너 필름, 멀티팩 필름, 산업용 필름, 개인 위생 필름, 네트 등을 포함한다.

[0027] 본 발명에 따르면, 용어 "강성 플라스틱 물품"은 필름이 아닌 플라스틱 물품을 지칭한다. 이들 물품은 바람직하게는 캘린더링, 사출성형, 열성형, 취입성형, 또는 회전성형(rotomolding) 및 3D 프린팅에 의해 제조된다. 강성 플라스틱 물품의 예로는 식품 및 음료 포장, 상자, 트레이, 용기, 식품 서비스 상품, 전자 제품 케이스, 화장품 케이스와 같은 박막 포장재, 화분, 강성 포장재, 용기, 카드, 면봉, 관개 파이프 등과 같은 옥외 정원용품 등이 있다. 일부 강성 플라스틱 물품은 250 μm 이상의 두께를 갖는 플라스틱 시트를 열성형함으로써 제조될 수 있으며, 이러한 플라스틱 시트는 필름 캐스팅 또는 캘린더링에 의해 제조된다. 본 발명에 따르면, 강성 플라스틱 물품은 5 mm 미만, 바람직하게는 3 mm 미만의 두께를 갖는다.

[0028] 본원에 사용된 용어 "플라스틱 조성물"은 플라스틱 물품을 제조하기 위한 임의의 성형 단계 또는 컨디셔닝 단계 전에 중합체 및 생물학적 개체와 궁극적으로 추가의 화합물(예를 들어, 첨가제, 충전제 등)의 혼합물을 나타낸다. 본 발명의 특정 실시양태에서, 플라스틱 조성물은 폴리에스테르 기반 매트릭스에 도입되기 전에 고체 형태의 마스터배치이다.

- [0029] "폴리에스테르 기반 매트릭스"는 주요 성분으로서 하나 이상의 폴리에스테르(들)를 포함하는 매트릭스를 지칭한다. 폴리에스테르 기반 매트릭스는, 조성물의 총 중량을 기준으로 하여, 적어도 51 중량%, 바람직하게는 적어도 60 % 또는 70 %의 중합체(들)를 포함한다. 폴리에스테르 기반 매트릭스는 첨가제와 같은 추가의 화합물을 추가로 포함할 수 있다. 본 발명에 따르면, 폴리에스테르 기반 매트릭스는 어떠한 생물학적 개체도 없다.
- [0030] 본원에 사용된 용어 "마스터배치"는 원하는 특성을 부여하기 위해 상기 성분을 플라스틱 물품 또는 조성물에 도입하는 데 사용될 수 있는 선택된 성분(예를 들어, 생물학적 개체, 첨가제 등) 및 중합체의 농축된 혼합물을 지칭한다. 마스터배치 조성물은 프로세서가 플라스틱 제조 공정 동안 선택된 성분을 경제적으로 도입할 수 있게 한다. 유리하게는, 마스터배치는 선택된 성분이 농도로 혼합되는 중합체로 구성된다. 일반적으로, 마스터배치는 폴리에스테르(들) 또는 폴리에스테르 기반 매트릭스와 혼합하여 원하는 양의 선택된 성분을 갖는 최종 플라스틱을 제조하기 위한 것이다. 마스터배치는 무기 또는 유기 충전제를 추가로 포함할 수 있다. 본 발명에 따르면, 마스터배치는 폴리에스테르-분해 활성을 갖는 생물학적 개체의 조성물을 적어도 5 % 포함한다. 본 발명의 맥락에서, 마스터배치의 중합체는 바람직하게는 140°C 미만의 용융 온도(Tm)를 갖는 중합체로부터 선택된다. 비정질 중합체와 관련하여, Tm은 비정질 중합체가 압출에 의해 (즉, 고무상 또는 연화된 상태로) 처리되기에 충분한 유체인 변형 온도를 지칭한다.
- [0031] "중합체"는 공유 화학결합에 의해 연결된 다수의 반복 단위로 구성된 구조를 갖는 화합물 또는 화합물의 혼합물을 지칭한다. 본 발명의 맥락에서, 용어 "중합체"는 천연 또는 합성 중합체를 포함하며, 이들은 단일 유형의 반복 단위를 포함하거나(즉, 단일 중합체), 상이한 유형의 반복 단위를 포함한다(즉, 블록 공중합체 및 랜덤 공중합체). 일례로서, 합성 중합체는 석유 오일 또는 바이오 기반 중합체로부터 유도된 중합체들을 포함하며, 예를 들면, 폴리올레핀, 지방족 또는 방향족 폴리에스테르, 폴리아미드, 폴리우레탄 및 폴리염화비닐을 포함한다. 천연 중합체는 리그닌 및 다당류, 예컨대 셀룰로스, 헤미-셀룰로스, 전분 및 가소화되거나 가소화되지 않을 수 있는 이들의 유도체를 포함한다.
- [0032] 본 발명의 맥락에서, 용어 "폴리에스테르"는 이의 주쇄에 에스테르 작용기를 함유하는 중합체를 지칭한다. 에스테르 작용기는 3개의 다른 원자에 결합된 탄소를 특징으로 한다: 탄소에 대한 단일결합, 산소에 대한 이중결합 및 산소에 대한 단일결합. 단일결합된 산소는 다른 탄소에 결합된다. 이들의 주쇄의 조성에 따라, 폴리에스테르는 지방족, 방향족 또는 반-방향족(semi-aromatic)일 수 있다. 폴리에스테르는 단독중합체 또는 공중합체일 수 있다. 일례로서, 폴리락트산은 하나의 단량체, 락트산으로 구성된 지방족 단독중합체이고; 폴리에틸렌 테레프탈레이트는 2개의 단량체, 테레프탈산 및 에틸렌 글리콜로 구성된 지방족-방향족 공중합체이다. 이러한 폴리에스테르는 천연이거나 화학적으로 개질될 수 있다. 본 발명의 맥락에서, 용어 "충전제"는 비용을 감소시키거나 임의로 이의 물리적 특성(예를 들어, 이의 경도, 강성도(stiffness) 또는 강도)을 개선시키기 위해 플라스틱 조성물 및/또는 플라스틱 물품에 포함되는 물질을 지칭한다. 충전제는 비활성(즉, 불활성) 또는 활성 물질일 수 있으며, 플라스틱 조성물 또는 물품의 성분과 화학결합을 형성할 수 있다. 충전제는 천연, 합성 또는 개질 충전제일 수 있다. 충전제는 무기 또는 유기 충전제로부터 선택될 수 있다. 본 발명의 특정 실시양태에서, 무기 충전제는 방해석, 탄산염 또는 금속 탄산염(예를 들면, 탄산칼슘(또는 석회석), 탄산칼륨, 탄산마그네슘, 탄산알루미늄, 탄산아연, 탄산구리, 백악, 돌로마이트), 규산염(예를 들면, 활석 또는 동석과 같은 함수 규산마그네슘, 규산칼슘(규회석), 규산칼륨, 규산마그네슘(활석), 규산알루미늄(카올린), 또는 이들의 혼합물(예를 들면, 운모, 몬모릴로나이트와 같은 스멕타이트, 질석, 및 펠리고르스카이트-세피올라이트), 황산염(예를 들면, 황산바륨 또는 황산칼슘(석고)), 운모, 수산화물 염 또는 금속 수산화물(예를 들면, 수산화칼슘 또는 수산화칼륨(칼리) 또는 수산화마그네슘 또는 수산화알루미늄 또는 수산화나트륨(가성 소다)), 하이드로탈사이트, 금속 산화물 또는 산화물 염(예를 들면, 마그네슘 산화물 또는 칼슘 산화물 또는 알루미늄 산화물 또는 산화철 또는 산화구리), 점토, 석면, 실리카, 흑연, 카본 블랙, 금속 섬유 또는 금속 플레이크, 유리 섬유, 자기 충전제, 아라미드 섬유, 세라믹 섬유 및 이들의 유도체 또는 이들 재료의 블렌드/혼합물로 이루어진 그룹에서 선택되지만, 이로 제한되지 않는다. 대안으로 또는 추가로, 유기 충전제는 목재 가루, 식물 또는 채소 가루, 예를 들면, 곡물 가루(옥수수 가루, 밀가루, 쌀가루, 대두 가루, 건과류 껍질 가루, 대합 껍질 가루, 옥수수속대 가루, 코르크 가루, 겨 가루); 톱밥; 식물 섬유(예를 들면, 아마 섬유, 목재 섬유, 대마 섬유, 대나무 섬유), 닭 깃털 및 이들의 유도체, 또는 이들 재료의 블렌드/혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된다. 리그닌 또는 다당류(예를 들면, 셀룰로스 또는 헤미-셀룰로스, 전분, 키틴, 키토산) 및 이들 재료의 유도체 또는 블렌드/혼합물과 같은 천연 중합체가 또한 유기 충전제로서 사용될 수 있다.
- [0033] 본원에서 사용되는 용어 "생물학적 개체"는 활성 효소 또는 효소 생성 미생물, 예를 들면, 포자 형성 미생물 뿐만 아니라 이들의 조합을 나타낸다. 본 발명에 따르면, "생물학적 개체"는 바람직하게 효소를 지칭한다. 생물

학적 개체는 고체(예를 들면, 분말) 또는 액체 형태일 수 있다.

- [0034] 본 발명의 맥락에서, 용어 "**액체 조성물**"은 유체 형태의 조성물, 즉 상기 조성물이 내장된 용기의 형태를 취하는 조성물에 해당한다. 본 발명의 맥락에서, 상기 조성물은 실온에서 및/또는 부분적으로 또는 완전히 용융된 중합체로 혼입되는 온도에서 액체 형태이다. 본원에서 사용된 용어 "**다당류**"는 글리코사이드 결합에 의해 함께 결합된 단당류 단위의 장쇄로 구성된 분자를 지칭한다. 다당류 구조는 선형 내지 고도의 분지형일 수 있다. 이의 예는 전분 및 글리코젠과 같은 저장 다당류, 및 셀룰로스 및 키틴과 같은 구조적 다당류를 포함한다. 다당류는 천연 다당류, 또는 가교결합, 산화, 아세틸화, 부분 가수분해 등에 의해 화학적으로 개질된 다당류를 포함한다. 탄수화물 중합체는 이들의 공급원(해양, 식물, 미생물 또는 동물), 구조(선형, 분지형), 및/또는 물리적 거동(예를 들면, 이러한 다당류가 온수 또는 냉수에서 수화되어 저농도 겔 또는 하이드로콜로이드에서 점성 용액 또는 분산액을 형성하는 특성을 지칭하는 겔 또는 하이드로콜로이드로서 표기되는 물리적 거동)에 따라 분류될 수 있다. 본 발명의 맥락에서, 다당류는 문헌[“Encapsulation Technologies for Active Food Ingredients and Food Processing - Chapter 3 - Materials for Encapsulation - Christine Wandrey, Artur Bartkowiak, and Stephen E. Harding”]에 기재된 분류에 따라 분류될 수 있다:
- [0035] - 아밀로스, 아밀로펙틴, 말토덱스트린, 글루코스 시럽, 텍스트린, 사이클로덱스트린과 같은 전분 및 유도체
- [0036] - 메틸셀룰로스, 하이드록시프로필 메틸 셀룰로스, 에틸 셀룰로스 등과 같은 셀룰로스 및 유도체
- [0037] - 아라비아 검(또는 검 아카시아), 트라가칸트 검, 구아 검, 메뚜기콩 검, 카라야 검, 메스키투 검, 갈락토만난, 펙틴, 가용성 대두 다당류를 포함하지만 이에 제한되지 않는, 식물 검 또는 천연 검이라고도하는 식물 삼출물 및 추출물
- [0038] - 카라기난 및 알기네이트와 같은 해양 추출물
- [0039] - 젤란, 텍스트란, 잔탄 및 키토산과 같은 미생물 및 동물 다당류.
- [0040] 다당류는 물에서의 용해도에 따라 추가로 분류될 수 있다. 특히, 셀룰로스는 물에 용해되지 않는다. 본 발명에 따르면, 다당류는 물에 용해될 수 있는 능력을 나타낸다.
- [0041] 본원에서 사용되는 용어 "**주위 온도**" 또는 "**실온**"은 10℃ 내지 30℃, 특히 20℃ 내지 25℃의 온도를 의미한다.
- [0042] 본원에 사용된 용어 "**가용성**"은 액체 용매에 용해되는 용질(즉, 담체, 효소)의 능력을 나타낸다. 물질의 용해도는 용액의 온도, 압력 및 pH 뿐만 아니라 용질 및 용매의 물리적 및 화학적 특성에 따라 달라지며 IUPAC와 같은 국제 표준에 따라 정의될 수 있다. IUPAC 정의에 따르면, 용해도는 지정된 용매 중 지정된 용질의 비율로 표현된 포화 용액의 분석 조성이다. 용해도는 몰 농도, 몰랄 농도, 몰 분율, 몰비, 부피(용매)당 질량(용질) 및 기타 단위와 같은 다양한 농도 단위로 언급될 수 있다. 용해도는 특정 온도 및 특정 대기압에서 정의된다. 용해도 정도는 수중 에탄올과 같이 무한 용해성(제한 없이) 또는 완전 혼화성으로부터 수중 염화은과 같은 난용성에 이르기까지 광범위하다. 불용성이라는 용어는 종종 난용성 또는 고도의 난용성 용질에 적용된다. 용어 "**최대 용해도**"는 용매 중 용질의 포화 농도를 지칭하며, 여기서 추가량의 용질은 용액의 농도를 증가시키지 않고 과량의 용질이 침전되기 시작한다. 본 발명에 따르면, 최대 용해도는 액체 조성물 중 담체의 포화 농도를 지칭하며, 여기서 생물학적 개체와 같은 다른 성분은 용질의 용해도에 영향을 미칠 수 있다.
- [0043] 본원에서 사용된 용어 "**중량 기준**"은 고려되는 조성물 또는 제품의 총 중량을 기준으로 하는 양을 지칭한다.
- [0044] 본 발명의 맥락에서, 용어 "**약**"은 $\pm 5\%$, 바람직하게는 $\pm 1\%$ 의 차이 또는 적절한 측정 디바이스 또는 기기의 허용 범위 내에서 차이를 지칭한다.
- [0045] **플라스틱 물품의 균질성**
- [0046] 본 발명자들은, 폴리에스테르 및 폴리에스테르-분해 활성을 갖는 생물학적 개체를 포함하는 플라스틱 물품의 분해성 및 물리적 및/또는 기계적 특성이, 생산 공정 동안 특정한 다당류 담체를 갖는 생물학적 개체의 액체 조성물을 사용함으로써, 당업계의 생물학적 개체의 고체 또는 액체 조성물을 사용하는 경우에 비해 개선될 수 있음을 보여주었다.
- [0047] 본 발명자들은 고체 조성물을 분쇄하는 고노동 및 고비용의 작업을 거치지 않으면서 플라스틱 물품의 표면 조도 및 궁극적으로 두께를 감소시키는 방법을 발견하였다. 또한, 상기 액체 조성물의 구성분의 분쇄는 고체 조성물과 비교하여 감소되어 플라스틱 물품 제조 공정 동안 고체 조성물 입자의 흡입 위험을 감소시킨다. 본 발명자들은, 생물학적 개체를 특정한 담체와 함께, 바람직하게는 액체 조성물 중에서 사용하여 플라스틱 물품을 제조

하면, 당업계의 고체 또는 액체 형태의 생물학적 개체를 사용하여 제조된 플라스틱 물품에 비해, 플라스틱 물품 내의 생물학적 개체의 분산 균질성이 증가된 플라스틱 물품으로 이어질 수 있으며, 따라서 물리적 특성이 개선된 플라스틱 물품으로 이어질 수 있음을 발견하였다. 또한, 본 발명자들은 담체의 선택이 생산 공정 동안 생물학적 개체를 보호하기 위해 중요하며, 예상되는 분해 및 기술적 성능을 갖는 플라스틱 물품으로 이어진다는 것을 발견했다.

[0048] 따라서, 본 발명의 목적은, 적어도 하나의 폴리에스테르 및 폴리에스테르-분해 활성을 갖는 생물학적 개체를 포함하는 생분해성 플라스틱 물품으로서, 생물학적 개체가 상기 폴리에스테르를 분해할 수 있고 플라스틱 물품 중에 균질하게 분산되는 생분해성 플라스틱 물품을 제공하는 것이다.

[0049] 또한, 본 발명의 또 다른 목적은, 적어도 하나의 폴리에스테르 및 폴리에스테르-분해 생물학적 개체를 포함하는 플라스틱 물품 중의 상기 생물학적 개체의 분산을 균질화시키는 방법으로서, 상기 방법은 이러한 플라스틱 물품의 제조방법 동안, 생물학적 개체를 특정한 담체와 함께, 바람직하게는 액체 조성물 중에서 도입하는 단계를 포함하는, 방법을 제공하는 것이다.

[0050] 본 발명의 플라스틱 물품에서 생물학적 개체의 분산의 균질성은 당업계에 공지된 방법에 따라 당업자에 의해 평가될 수 있다. 예를 들어, 본 발명의 맥락 내에서, 플라스틱 물품에서 생물학적 개체의 분산의 균질성은 다음 특성 중 적어도 하나의 측정에 의해 평가될 수 있다: 헤이즈, 표면 조도, 동적 마찰 계수, 영률, 파단 신도, 파단 인장 응력, 최대 응력, 최대 응력에서의 변형률, 충격 강도 및 생분해성.

[0051] 헤이즈(Haze)는 플라스틱 물품을 통해 2.5° 초과 산란된 입사광의 백분율로 정의된다. 헤이즈는 플라스틱 물품에 포함된 불순물(예를 들면, 제품 내에 작은 입자의 축적 또는 표면 상의 매우 작은 결함) 또는 결정도에 의해 발생한다. 헤이즈 값이 낮을수록 물품의 선명도가 높아진다. 헤이즈에는 특정 단위가 없으며 %로 표시된다. 헤이즈 값이 30 %보다 크면 물품은 확산성이다. 헤이즈측정계 및 분광광도계를 사용하여 헤이즈 수준을 측정할 수 있다. 플라스틱 물품의 헤이즈는 ASTM D1003 또는 NF EN 2155-9에 따라 측정될 수 있다. 본 발명에 따르면, 물품의 헤이즈는 NF EN 2155-9(1989년 8월)에 따라 측정된다. 특히, 생물학적 개체의 액체 조성물로부터 제조된 본 발명의 플라스틱 물품은 생물학적 개체의 고체 조성물로부터 제조된 동일한 플라스틱 물품보다 낮은 헤이즈 값을 나타낼 수 있다. 전형적으로, 본 발명의 플라스틱 물품은 생물학적 개체의 고체 조성물로 제조된 플라스틱 물품의 헤이즈 값과 비교하여 약 1 %, 2 %, 3 %, 4 %, 5 % 또는 그 이상 감소된 헤이즈 값을 나타낸다.

[0052] 플라스틱 물품의 영률(Young's modulus)은 탄성 계수 또는 인장 계수로도 알려져 있으며, 고체 재료의 강성도의 척도이다. 이는 선형 탄성 고체 재료의 기계적 특성이다. 이는 재료의 응력(단위 면적당 힘)과 변형률(비례 변형) 사이의 관계를 정의한다. 그 결과는 파스칼 또는 메가 파스칼(MPa)로 표현되어야 한다.

[0053] 플라스틱 물품의 파단 신도 또는 파단 변형률은 플라스틱 물품이 균열 없이 형상 변화에 저항하는 능력과 관련이 있다. 파단 신도는 파괴 변형률 또는 파단 인장 신도로도 알려져 있다. 이는 %로 측정되며, 플라스틱 물품의 파단 신장을 플라스틱 물품의 초기 게이지 길이로 나누고 100을 곱하여 계산할 수 있다.

[0054] 플라스틱 물품의 파단 응력 또는 파단 인장 강도로도 알려진 파단 인장 응력은 시험편이 파단되는 인장 응력으로 정의된다. 최대 인장 응력 또는 최대 응력으로도 알려진 인장 응력은 인장 시험 동안 시험편이 유지하는 최대 인장 응력에 해당한다. 결과는 단위 면적당 힘, 일반적으로 메가파스칼(MPa)로 표시되어야 한다.

[0055] 최대 응력에서의 변형률 또는 인장 강도에서의 인장 변형률은 인장 강도에 상응하는 지점에서의 인장 변형률이다. 이는 % 단위로 측정되며 플라스틱 물품의 최대 응력에서의 신장을 플라스틱 물품의 초기 게이지 길이로 나누고 100을 곱하여 계산할 수 있다.

[0056] 플라스틱 물품의 영률, 파단 신도, 파단 인장 응력, 최대 응력, 최대 응력에서의 변형률은 두께가 1mm 미만인 플라스틱 물품에 대해 ASTM D882-12 또는 NF EN ISO 527-3에 따라 측정될 수 있다. 특히, 이는 두 가지 상이한 방향, 즉 기계 방향 또는 가로 방향으로 측정할 수 있다. 두께가 1 mm 내지 14 mm인 플라스틱 물품에 대한 이러한 기준은 ASTM D638-14 또는 NF EN ISO 527-2를 사용하여 결정된다.

[0057] 특히, 생물학적 개체의 액체 조성물을 사용하여 수득한 본 발명의 플라스틱 물품은 생물학적 개체의 고체 조성물로부터 제조된 동일한 플라스틱 물품보다 더 높은 파단 신도를 나타낼 수 있다. 전형적으로, 본 발명의 플라스틱 물품은 플라스틱 필름이고, 생물학적 개체의 고체 조성물로 제조된 플라스틱 물품의 파단 신도에 비해, 기계 방향 또는 가로 방향으로부터 선택된 적어도 하나의 방향으로, 10 % 더 높은, 바람직하게는 20 %, 50 %, 100

% 또는 그 이상 더 높은 파단 신도를 나타낸다.

[0058] 특히, 생물학적 개체의 액체 조성물을 사용하여 제조한 본 발명의 플라스틱 물품은 생물학적 개체의 고체 조성물로부터 제조된 동일한 플라스틱 물품보다 더 높은 파단 인장 응력을 나타낼 수 있다. 전형적으로, 본 발명의 플라스틱 물품은 플라스틱 필름이고, 생물학적 개체의 고체 조성물로 제조된 플라스틱 물품의 파단 인장 응력에 비해 20 % 더 높고, 바람직하게는 30 %, 40 %, 50 % 또는 그 이상 더 높은 파단 인장 응력을 나타낸다. 전형적으로 본 발명의 플라스틱 물품은 생물학적 개체의 고체 조성물로 제조된 플라스틱 물품의 파단 인장 응력에 비해, 기계 방향 또는 가로 방향으로부터 선택된 적어도 하나의 방향으로, 5MPa 더 높은, 바람직하게는 7 MPa, 10 MPa, 15 MPa 또는 그 이상 더 높은 파단 인장 응력을 나타낸다.

[0059] 특히, 생물학적 개체의 액체 조성물로부터 제조된 본 발명의 플라스틱 물품은 생물학적 개체의 고체 조성물로부터 제조된 동일한 플라스틱 물품보다 더 높은 영률을 나타낼 수 있다. 전형적으로, 본 발명의 플라스틱 물품은 플라스틱 필름이고, 생물학적 개체의 고체 조성물로부터 제조된 플라스틱 물품의 영률에 비해, 기계 방향 또는 가로 방향으로부터 선택된 적어도 하나의 방향으로, 20 % 더 높은, 바람직하게는 30 %, 40 %, 50 % 또는 그 이상 더 높은 영률을 나타낸다. 전형적으로, 본 발명의 플라스틱 물품은 플라스틱 필름이고, 생물학적 개체의 고체 조성물로부터 제조된 플라스틱 물품의 영률에 비해, 기계 방향 또는 가로 방향으로부터 선택된 적어도 하나의 방향으로, 20 MPa 더 높은, 바람직하게는 30 MPa, 50 MPa, 100 MPa 또는 그 이상 더 높은 영률을 나타낸다.

[0060] 동적 마찰 계수 또는 슬라이딩 마찰 계수 또는 운동 마찰 계수(μ_D 로도 약칭됨)는 (지면 위의 썰매와 같이) 두 물체가 서로에 대해 움직이고 함께 문지르면 발생한다. 본 발명에 따르면, μ_D 는 플라스틱 물품이 또 다른 동일한 플라스틱 물품 위로 미끄러질 때 측정된다. 슬라이딩 마찰 계수는 두 플라스틱 물품에 수직으로 작용하는 수직항력 N에 대한 플라스틱 물품이 직면한 동적 마찰력(마찰을 극복하기 위해 필요한 힘)의 비로 정의된다. 계수에는 단위가 없다. 시험될 표면은 편평한 접촉으로 균일한 접촉 압력(수직항력 N) 하에 배치된다. 서로에 대해 표면을 움직이는 데 필요한 힘을 기록한다(동적 마찰력). 본 발명에 따르면, μ_D 는 두께가 0.5 mm 미만인 플라스틱 필름 또는 플라스틱 시트에 맞는 표준 NF EN ISO-8295(2004년 12월)에 따라 측정된다. 상기 장치는 본 발명의 플라스틱 물품이 배치되는 수평 시험 테이블, 가압력(1.96 N)을 생성하고 플라스틱 물품이 부착되는 물체(mass), 및 물체와 시험 테이블 사이에 상대 운동을 생성하기 위한 건인 메커니즘을 포함한다. 본 발명에 따르면, 물체는 시험 테이블 위에서 당겨지고 움직인다(시험 속도 = 500 mm/min). 측정 값은 약 0.01 % 범위로 정밀하다. 특히, 생물학적 개체의 액체 조성물로부터 제조된 본 발명의 플라스틱 물품은 생물학적 개체의 고체 조성물로부터 제조된 동일한 플라스틱 물품보다 낮은 동적 마찰 계수를 나타낼 수 있다. 전형적으로, 본 발명의 플라스틱 물품은 플라스틱 필름이고, 생물학적 개체의 고체 조성물로부터 제조된 플라스틱 물품의 동적 마찰 계수에 비해 5 % 더 낮은, 바람직하게는 10 %, 15 %, 20 % 또는 그 이상 더 낮은 동적 마찰 계수를 나타낸다.

[0061] 플라스틱 물품의 표면 조도는 사용자 패널의 시각적 시험에 의해 평가될 수 있다. 본 발명의 플라스틱 물품은 표면에 가시적 결함이 없고 매끄럽다. 고체 조성물로부터 제조된 플라스틱 물품은 접촉하여 느낄 수 있고 육안으로 볼 수 있는 입자 응집체로 인해 표면에 불규칙성을 나타낸다. 이는 또한 플라스틱 물품에서 응집체의 존재를 입증하기 위해 Mitutoyo 두께 게이지를 사용하여 두께를 측정함으로써 평가된다.

[0062] 충격 강도는, 파괴 전에 흡수된 에너지의 양에 의해 정의되는 고속으로 가해진 응력 하에서, 파단에 대한 재료의 저항으로 정의된다. 강성 플라스틱 물품의 경우, 충격 강도는 상기 플라스틱 물품과 동일한 재료로 제조되고 두께가 4 mm이고 총 길이가 80 mm인 플라스틱 시험편을 사용하여 표준 NF EN ISO 179에 따라 측정할 수 있다. 두께가 4 mm 미만인 강성 플라스틱 물품의 충격 강도 측정은 표준 NF EN ISO 6603-1에 따라 상기 플라스틱 물품에 대해 직접 측정될 수도 있다. 특히, 생물학적 개체의 액체 조성물을 사용하여 수득한 본 발명의 플라스틱 물품은 생물학적 개체의 고체 조성물로부터 제조된 동일한 플라스틱 물품보다 높은 충격 강도를 나타낼 수 있다. 전형적으로, 본 발명의 플라스틱 물품은 생물학적 개체의 고체 조성물로부터 제조된 플라스틱 물품의 충격 강도에 비해 약 20 % 더 높은, 바람직하게는 25 %, 30 %, 40 % 더 높은 충격 강도를 나타낸다.

[0063] 본 발명자들은 또한, 본 발명의 플라스틱 물품의 제조 공정 동안, 생물학적 개체 및 선택된 담체를 포함하는 액체 또는 고체 조성물에 의한, 바람직하게는 액체 조성물에 의한 생물학적 개체의 도입이 생물학적 개체를 함유하지 않는 플라스틱 물품과 비교하여 이러한 플라스틱 물품의 기술적 성능에 영향을 미치지 않는다는 것을 보여주었다.

[0064] 본 발명은 또한 본 발명의 플라스틱 물품의 생분해성을 증가시키는 방법을 제공하며, 상기 방법은, 플라스틱 물품의 제조 공정 동안, 선택된 담체를 갖는 생물학적 개체의 조성물을 도입하는 단계를 포함한다. 생분해성은,

플라스틱 물품의 제조 공정 동안, 선택된 담체를 갖는 생물학적 개체의 액체 조성물의 도입에 의해 추가로 증가된다. 플라스틱 물품의 생분해성은 수성 조건 하에서 일정 시간 동안 단량체, 이량체, 또는 물 및 이산화탄소의 유리(liberation)로 정의된다. 특히, 본 발명에 따르면, PLA를 함유하는 플라스틱 물품의 생분해성은 락트산 및 락트산의 이량체의 방출에 따라 측정된다. 특히, 생물학적 개체의 액체 조성물을 사용하여 수득한 본 발명의 플라스틱 물품은 당업계의 생물학적 개체의 고체 또는 액체 조성물로부터 제조된 동일한 플라스틱 물품보다 더 높은 생분해성을 나타낼 수 있다. 전형적으로, 본 발명의 플라스틱 물품은 2일 후 당업계의 생물학적 개체의 고체 또는 액체 조성물로부터 제조된 플라스틱 물품의 생분해성에 비해 약 100 % 더 높은, 바람직하게는 25 %, 30 %, 40 % 더 높은 생분해성을 나타낸다.

[0065] 특정 실시양태에서, 본 발명의 플라스틱 물품은 적어도 하나의 폴리에스테르 및 상기 폴리에스테르를 분해할 수 있는 생물학적 개체를 포함하는 플라스틱 필름이다.

[0066] 바람직한 실시양태에 따르면, 본 발명의 플라스틱 필름은 100 μm 미만, 바람직하게는 50 μm 미만, 보다 바람직하게는 30 μm 미만, 더욱 더 바람직하게는 20 μm 미만의 두께를 갖는 필름이다.

[0067] 특히, 본 발명의 플라스틱 필름은 생물학적 개체의 고체 조성물로부터 제조된 플라스틱 필름의 헤이즈 값과 비교하여 약 3 %, 4 %, 5 % 또는 그 이상 더 낮은 헤이즈 값을 나타낸다. 따라서, 플라스틱 필름 헤이즈 값은 80 % 내지 95 %, 바람직하게는 85 % 내지 93 %에 포함된다. 대안으로, 플라스틱 필름 헤이즈 값은 30 % 초과, 바람직하게는 50 % 초과, 보다 바람직하게는 70 % 초과, 보다 더 바람직하게는 85 % 초과이다. 그렇지 않으면, 플라스틱 필름 헤이즈 값은 98 % 미만, 바람직하게는 96 % 미만, 보다 바람직하게는 95 % 미만, 보다 더 바람직하게는 94 % 미만이다. 또 다른 실시양태에서, 플라스틱 필름 헤이즈 값은 60 % 미만이다.

[0068] 다른 특정 실시양태에서, 필름의 영률은 바람직하게는 양방향(기계 또는 가로 방향)으로 200 MPa 초과이고/이거나 필름의 파단 인장 응력은 바람직하게는 양방향(기계 또는 가로 방향)으로 15 MPa 초과이고/이거나 필름의 파단 신도는 바람직하게는 기계 방향으로 130 % 초과이고 가로 방향으로 300 % 초과이다. 또 다른 특정 실시양태에서, 본 발명에 따른 필름은 EN ISO 527-3에 따라 측정된 파단 신도가 세로 방향으로 130 % 초과이고 가로 방향으로 240 % 초과이고/이거나 EN ISO 6383-1에 따라 측정된 인열 강도가 필름의 가로 방향으로 30N/mm 초과이면서 높은 PLA 함량을 갖는다. 이는 또한 EN ISO 527-3에 따라 측정된 탄성 계수가 세로 방향으로 200 MPa 초과이고 가로 방향으로 150 MPa 초과이고/이거나 EN ISO 527-3에 따라 측정된 최대 응력이 세로 방향으로 15 MPa 초과이고 가로 방향으로 13 MPa 초과이다.

[0069] 또 다른 특정 실시양태에서, 본 발명의 플라스틱 물품은 적어도 하나의 폴리에스테르 및 이러한 폴리에스테르를 분해할 수 있는 생물학적 개체를 포함하는 강성 플라스틱 물품이다.

[0070] 특정 실시양태에서, 본 발명의 강성 플라스틱 물품은 NF EN ISO 179에 따라 17kJ/m^2 초과, 바람직하게는 20kJ/m^2 초과의 충격 강도를 나타낸다. 또 다른 특정 실시양태에서, 본 발명의 강성 플라스틱 물품은 NF EN ISO 527-2에 따라 4 GPa 미만, 바람직하게는 3 GPa 미만의 인장 계수를 나타내고, 파단 인장 강도는 40 MPa 초과, 바람직하게는 55 MPa 초과이다.

[0071] 특정 실시양태에 따르면, 본 발명의 강성 플라스틱 물품은 800 μm 미만, 바람직하게는 450 μm 미만의 두께를 갖는 시트이다. 본 발명의 시트는 NF EN ISO 7765-1에 따라 1 J 초과, 바람직하게는 1.5 J 초과, 보다 바람직하게는 2 J 초과의 충격 강도를 나타낸다. 시트의 탄성 계수는 양방향(기계 및 가로 방향)에서 2 GPa 미만이면서 의도하는 적용을 위해 충분한 강성도를 유지하고, 시트의 최대 응력에서의 변형률은 양 방향으로 3 % 초과, 바람직하게는 4 % 초과이다.

[0072] 또 다른 특정 실시양태에서, 본 발명의 플라스틱 물품은 적어도 하나의 폴리에스테르 및 상기 폴리에스테르를 분해할 수 있는 생물학적 개체를 포함하는 부직포이다.

[0073] 유리하게는, 플라스틱 물품은 표준 EN 13432, 표준 NF T51800, 표준 ASTM D6400, OK 생분해 토양(Label TÜV Austria), OK 생분해 수(Label TÜV Austria), OK 퇴비(Label TÜV Austria), OK 퇴비 흙(Label TÜV Austria)과 같은 당업자에게 공지된 관련 표준 및/또는 라벨 중 적어도 하나를 준수하는 생분해성 플라스틱 물품이다.

[0074] 생분해성 플라스틱 물품은 환경 조건 하에서 플라스틱 물품의 적어도 하나의 폴리에스테르의 올리고머 및/또는

단량체, 물, 이산화탄소 또는 메탄 및 바이오매스로 적어도 부분적으로 변형되는 플라스틱을 지칭한다. 예를 들어, 플라스틱 물품은 물에서 생분해성이다. 바람직하게는, 플라스틱 물품의 약 90 중량%는 90일 미만, 보다 바람직하게는 60일 미만, 보다 더 바람직하게는 30일 미만 이내에 물에서 생분해된다. 보다 바람직하게는, 플라스틱 물품은 풍경에서 발생하는 습윤 및 온도 조건에 노출될 때 생분해될 수 있다. 바람직하게는, 플라스틱 물품의 약 90 중량%는 환경에서 3 년 미만, 보다 바람직하게는 2 년 미만, 더욱 더 바람직하게는 1 년 미만 이내에 생분해된다. 대안으로, 플라스틱 물품은 온도가 50℃ 초과로 유지되는 산업 퇴비 조건 하에서 생분해될 수 있다.

[0075] 본 발명은 또한 적어도 하나의 폴리에스테르를 포함하는 플라스틱 물품의 생분해성을 증가시키는 방법을 제공하며, 상기 방법은 폴리에스테르를 이러한 폴리에스테르를 분해하기에 적합한 생물학적 개체 및 항산(anti-acid) 충전제 둘 다와 혼합하여 플라스틱 조성물을 수득하는 단계 및 상기 플라스틱 조성물을 사용하여 플라스틱 물품을 제조하는 단계를 포함한다.

[0076] **플라스틱 물품의 성분**

[0077] 본 발명의 목적은 락트산 및/또는 숙신산 및/또는 테레프탈산의 공중합체 또는 이들의 혼합물로부터 선택된 적어도 하나의 폴리에스테르를 포함하는 플라스틱 물품을 제공하는 것이다.

[0078] 유리하게는, 플라스틱 물품은 폴리락트산(PLA)(예를 들면, 폴리(L-락트산) (PLLA), 폴리(D-락트산)(PDLA), 폴리(D, L-락트산)(PDLLA) 또는 PLA 입체 복합체 (scPLA)), 폴리글리콜산(PGA), 폴리하이드록시알카노에이트(PHA), 폴리카프로락톤(PCL), 폴리부틸렌 숙시네이트(PBS), 폴리부틸렌 숙시네이트 아디페이트(PBSA), 폴리부틸렌 아디페이트 테레프탈레이트(PBAT), 및 이들의 유도체 또는 블렌드/혼합물로부터 선택된 적어도 하나의 폴리에스테르를 포함한다. 바람직한 실시양태에서, 플라스틱 물품은 적어도 PLA 및/또는 PCL 및/또는 PBAT, 보다 바람직하게는 적어도 PLA를 포함한다. 또 다른 실시양태에서, 폴리에스테르는 락트산 및/또는 숙신산 및/또는 테레프탈산의 공중합체로부터 선택된다.

[0079] 바람직하게는, 폴리에스테르는 140℃ 초과로 용융 온도를 갖는다.

[0080] 또 다른 특정 실시양태에서, 플라스틱 물품은 폴리락트산(PLA), 폴리글리콜산(PGA), 폴리하이드록시알카노에이트(PHA), 폴리카프로락톤(PCL), 폴리부틸렌 숙시네이트(PBS), 폴리부틸렌 숙시네이트 아디페이트(PBSA), 폴리부틸렌 아디페이트 테레프탈레이트(PBAT), 및 이들의 유도체 또는 블렌드/혼합물로부터 선택된 적어도 2개의 폴리에스테르를 포함한다. 바람직한 실시양태에서, 플라스틱 물품은 PLA 및/또는 PCL 및/또는 PBAT로부터, 보다 바람직하게는 PLA 및 PBAT로부터 또는 PLA 및 PCL로부터 선택된 적어도 2개의 폴리에스테르를 포함한다.

[0081] 특정 실시양태에서, 플라스틱 물품은 적어도 하나의 천연 중합체를 추가로 포함할 수 있다. 천연 중합체는 리그닌, 다당류(예를 들면, 셀룰로스 또는 헤미-셀룰로스, 전분, 키틴, 키토산) 및 이들의 유도체 또는 이들의 블렌드/혼합물의 그룹으로부터 선택될 수 있다. 특정 실시양태에서, 천연 중합체는 마스터배치 조성물의 제조에 사용하기 전에 (예를 들어, 물 또는 글리세롤과 같은 가소제에 의해) 가소화된다. 이러한 가소화 단계는 천연 중합체의 화학적 구조를 개질시켜 플라스틱 생산 공정을 통해 이들을 사용할 수 있게 한다. 바람직하게는, 플라스틱 물품은 셀룰로스, 전분, 가루, 검 및 유도체로부터 선택된 적어도 하나의 천연 중합체를 추가로 포함한다. 더욱 바람직하게는, 본 발명의 플라스틱 물품은 적어도 전분 또는 가루, 보다 더 바람직하게는 가소화된 전분 또는 가루를 추가로 포함한다. 특히, 전분은 글리세롤로 가소화되었다.

[0082] 본 발명의 플라스틱 물품은 다당류, 140℃ 미만의 용융 온도 및/또는 70℃ 미만의 유리 전이 온도를 갖는 담체 중합체 및 이들의 혼합물 중에서 선택된 담체를 추가로 포함한다.

[0083] 바람직하게는, 본 발명의 플라스틱 물품은 다당류 담체 및 임의로 140℃ 미만의 용융 온도 및/또는 70℃ 미만의 유리 전이 온도를 갖는 담체 중합체를 추가로 포함한다.

[0084] 보다 바람직하게는, 본 발명의 플라스틱 물품은 다당류 담체 및 140℃ 미만의 용융 온도 및/또는 70℃ 미만의 유리 전이 온도를 갖는 담체 중합체를 추가로 포함한다.

[0085] 다당류 담체는 바람직하게는 전분 유도체, 천연 검, 해양 추출물, 미생물 및 동물 다당류로부터 선택된다. 특히, 이러한 다당류는 전분 유도체이고, 바람직하게는 말토덱스트린이다. 대안으로, 이러한 다당류는 천연 검이고, 바람직하게는 아라비아 검, 구아르 검, 트라가칸트 검, 카라야 검으로부터, 보다 더 바람직하게는 아라비아 검으로부터 선택된다. 대안으로, 이러한 다당류는 해양 추출물이고, 바람직하게는 카라기난 또는 알기네이트로부터 선택된다. 대안으로, 이러한 다당류는 미생물 다당류이고, 바람직하게는 잔탄이다. 대안으로, 이러한 다

당류는 동물 다당류이고, 바람직하게는 키토산이다.

- [0086] 특정 실시양태에서, 140℃ 미만의 용융 온도 및/또는 70℃ 미만의 유리 전이 온도를 갖는 담체 중합체는 폴리에스테르이고, 바람직하게는 폴리카프로락톤(PCL), 폴리부틸렌 숙시네이트 아디페이트(PBSA), 폴리부틸렌 아디페이트 테레프탈레이트(PBAT), 폴리하이드록시알카노에이트(PHA), 폴리락트산(PLA), 또는 공중합체로부터 선택된다. 또 다른 특정 실시양태에서, 담체 중합체는 천연 중합체이고, 바람직하게는 전분으로부터 선택된다. 또 다른 특정 실시양태에서, 담체 중합체는 "범용" 중합체, 즉 공중합체(예를 들면, 에틸렌 비닐 아세테이트 공중합체 EVA)와 같이 광범위한 중합체와 상용될 수 있는 중합체이다.
- [0087] 바람직하게는, 상기 정의된 바와 같은 담체 중합체는 120℃ 미만의 용융 온도 및/또는 30℃ 미만의 유리 전이 온도를 갖는다. 예를 들어, 이러한 담체 중합체는 PCL, PBAT, PLA 및 EVA로 이루어진 그룹으로부터 선택된다. 바람직하게는, 담체 중합체는 PCL, PBAT 및 PLA로 이루어진 그룹으로부터 선택된다. 이러한 실시양태의 장점은 마스터배치 생산 공정 동안 생물학적 개체의 가열을 감소시키는 것이다.
- [0088] 특정 실시양태에서, 본 발명의 플라스틱 물품은 PLA; PBAT 및/또는 PCL로부터 선택된 적어도 하나의 추가 폴리에스테르; 및 가소화된 전분 또는 가루로부터 선택된 적어도 하나의 천연 중합체를 포함한다.
- [0089] 또 다른 특정 실시양태에 따르면, 본 발명의 플라스틱 물품은 하나 이상의 충전제를 추가로 포함할 수 있다. 충전제는 플라스틱 산업에서 사용되는 임의의 통상적인 충전제로부터 선택될 수 있다. 충전제는 천연 또는 합성일 수 있다. 충전제는 무기 또는 유기 충전제로부터 선택될 수 있다. 바람직한 실시양태에서, 무기 충전제는 방해석, 탄산염 또는 금속 탄산염(예를 들면, 탄산칼슘(또는 석회석), 탄산칼륨, 탄산마그네슘, 탄산알루미늄, 탄산아연, 탄산구리, 백악, 돌로마이트), 규산염(예를 들면, 활석 또는 동석과 같은 함수 규산마그네슘, 규산칼슘(규회석), 규산칼륨, 규산마그네슘(활석), 규산알루미늄(카올린), 또는 이들의 혼합물(예를 들면, 운모, 몬모릴로나이트와 같은 스멕타이트, 질석, 및 펠리고르스카이트-세피올라이트), 황산염(예를 들면, 황산바륨 또는 황산칼슘(석고)), 운모, 수산화물 염 또는 금속 수산화물(예를 들면, 수산화칼슘 또는 수산화칼륨(칼리) 또는 수산화마그네슘 또는 수산화알루미늄 또는 수산화나트륨(가성 소다)), 하이드로탈사이트, 금속 산화물 또는 산화물 염(예를 들면, 마그네슘 산화물 또는 칼슘 산화물 또는 알루미늄 산화물 또는 산화철 또는 산화구리), 점토, 석면, 실리카, 흑연, 카본 블랙, 금속 섬유 또는 금속 플레이크, 유리 섬유, 자기 충전제, 아라미드 섬유, 세라믹 섬유 및 이들의 유도체 또는 이들 재료의 블렌드/혼합물로 이루어진 그룹에서 선택되지만, 이로 제한되지 않는다. 또 다른 바람직한 실시양태에서, 유기 충전제는 목재 가루, 식물 또는 채소 가루, 예를 들면, 곡물 가루(옥수수 가루, 밀가루, 쌀가루, 대두 가루, 건과류 껍질 가루, 대합 껍질 가루, 옥수수속삭 가루, 코르크 가루, 겨 가루); 톱밥; 식물 섬유(예를 들면, 아마 섬유, 목재 섬유, 대마 섬유, 대나무 섬유), 닭 깃털 및 이들의 유도체, 또는 이들 재료의 블렌드/혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된다. 리그닌 또는 다당류(예를 들면, 셀룰로스 또는 헤미-셀룰로스, 전분, 키틴, 키토산) 및 이들 재료의 유도체 또는 블렌드/혼합물과 같은 천연 중합체가 또한 유기 충전제로서 사용될 수 있다. 충전제의 유형 및 정확한 양은 플라스틱 물품의 유형 및 본 출원에서 제공되는 지침에 따라 당업자에 의해 조정될 수 있다. 유리하게는, 플라스틱 물품은 탄산칼슘, 활석 또는 실리카로부터 선택된 적어도 하나의 충전제를 포함한다.
- [0090] 또 다른 특정 실시양태에 따르면, 본 발명의 플라스틱 물품은 하나 이상의 첨가제를 추가로 포함할 수 있다. 일반적으로 말하자면, 첨가제는 최종 제품(즉, 상기 마스터배치 조성물로 제조된 최종 플라스틱 물품)에서 특정 특성을 향상시키기 위해 사용된다. 예를 들어, 첨가제는 가소제, 착색제, 가공 보조제, 슬립 첨가제, 유동학적 제제, 정전기 방지제, 자외선 차단제, 강화제, 충격 개질제, 김서림 방지제, 상용화제, 난연제, 산화방지제, 광안정제, 산소제거제, 잉크, 접착제, 비료 및 식물검역(phytosanitary) 제품으로 이루어진 그룹으로부터 선택될 수 있지만, 이로 제한되지 않는다. 유리하게는, 플라스틱 물품은 가소제, 슬립 첨가제 및 광안정제로부터 선택된 하나 이상의 첨가제를 포함한다. 유리하게는, 플라스틱 물품은 이러한 첨가제를 20 중량% 미만, 바람직하게는 10 중량% 미만, 보다 바람직하게는 5 중량% 미만, 전형적으로 0.1 내지 4 중량% 포함한다.
- [0091] 유리하게는, 본 발명의 플라스틱 물품은, 플라스틱 물품의 총 중량을 기준으로 하여:
- [0092] - 상기 정의한 바와 같은 폴리에스테르, 특히 폴리락트산(PLA) 10 내지 98%,
- [0093] - 상기 정의한 바와 같은 다당류 담체 0.01 내지 10 %,
- [0094] - 상기 정의한 바와 같은 140℃ 미만의 용융 온도 및/또는 70℃ 미만의 유리 전이 온도를 갖는 담체 중합체 0 내지 30 % 및

- [0095] - PLA-분해 활성을 갖는 생물학적 개체 0.01 내지 10 %
- [0096] 를 포함한다.
- [0097] 바람직하게는, 플라스틱 물품은 적어도 3 %의 담체 중합체, 보다 바람직하게는 적어도 4 %의 담체 중합체를 포함한다. 또 다른 바람직한 실시양태에서, 플라스틱 물품은 0.1 % 내지 1 %의 다당류 담체를 포함한다. 또 다른 바람직한 실시양태에서, 플라스틱 물품은 PLA-분해 활성을 갖는 생물학적 개체를 1 % 미만, 바람직하게는 0.5 % 미만, 바람직하게는 약 0.25 % 포함한다.
- [0098] 특정 실시양태에서, 플라스틱 물품은 PLA-분해 활성을 갖는 효소를 0.1 % 내지 0.5 %, 바람직하게는 약 0.25 % 포함한다.
- [0099] 특정 실시양태에서, 본 발명의 플라스틱 물품은, 플라스틱 물품의 총 중량을 기준으로 하여:
- [0100] - 상기 정의한 바와 같은 폴리에스테르, 특히 폴리락트산(PLA) 10 내지 94%,
- [0101] - 상기 정의한 바와 같은 다당류 담체 0.1 내지 5 %,
- [0102] - 상기 정의한 바와 같은 140℃ 미만의 용융 온도 및/또는 70℃ 미만의 유리 전이 온도를 갖는 담체 중합체 4 내지 20 % 및
- [0103] - PLA-분해 활성을 갖는 생물학적 개체 0.01 내지 1 %
- [0104] 를 포함한다.
- [0105] 본 발명의 다른 조성물은 하기에 기재되어 있다. 언급되지 않았지만, 이들은 모두 5 % 미만의 상기 정의한 바와 같은 다당류 담체, 특히 0.1 내지 1 %의 다당류 담체를 추가로 포함한다는 특성을 충족시킨다.
- [0106] 제2 폴리에스테르 및/또는 천연 중합체는 담체 중합체 또는 추가의 중합체에 해당할 수 있다. 또한, 앞서 정의한 바와 같은 담체 중합체가 또한 포함될 수 있고, 제2 폴리에스테르 또는 제3 폴리에스테르로 지칭될 수 있다.
- [0107] 특정 실시양태에서, 본 발명의 플라스틱 물품은, 플라스틱 물품의 총 중량을 기준으로 하여:
- [0108] - PLA 10 내지 98%
- [0109] - 제2 폴리에스테르 0 내지 70 %
- [0110] - 천연 중합체 0 내지 40 %
- [0111] - 첨가제 1 내지 20 %
- [0112] - 적어도 하나의 충전제 0 내지 40 %
- [0113] - PLA-분해 활성을 갖는 생물학적 개체 0.01 내지 10 %
- [0114] 를 포함한다.
- [0115] 특정 실시양태에서, 본 발명의 플라스틱 물품은, 플라스틱 물품의 총 중량을 기준으로 하여:
- [0116] - PLA 10 내지 98%
- [0117] - 제2 폴리에스테르, 바람직하게는 PBAT로부터 선택된 제2 폴리에스테르 0 내지 50 %
- [0118] - 제3 폴리에스테르, 바람직하게는 140℃ 미만의 용융 온도를 갖는 중합체로부터 선택된 제3 폴리에스테르 0.1 내지 10 %
- [0119] - 천연 중합체 0 내지 40 %
- [0120] - 첨가제 1 내지 20 %
- [0121] - 적어도 하나의 충전제 0 내지 40 %
- [0122] - PLA-분해 활성을 갖는 생물학적 개체 0.01 내지 10 %
- [0123] 를 포함한다.
- [0124] 특정 실시양태에서, 플라스틱 물품은 플라스틱 필름이다. 바람직하게는, 본 발명의 플라스틱 필름은, 플라스틱

필름의 총 중량을 기준으로 하여:

- [0125] - PLA 10 내지 60 %, 바람직하게는 20 내지 40 %
- [0126] - 제2 폴리에스테르, 바람직하게는 PBAT로부터 선택된 제2 폴리에스테르 10 내지 60 %, 바람직하게는 20 내지 40 %
- [0127] - 천연 중합체, 바람직하게는 전분으로부터 선택된 천연 중합체 0 내지 40 %, 바람직하게는 0 내지 30 %
- [0128] - 첨가제, 바람직하게는 가소제 또는 상용화제로부터 선택된 첨가제 1 내지 20 %
- [0129] - 적어도 하나의 충전제, 바람직하게는 탄산칼슘으로부터 선택된 충전제 0.1 내지 10 %
- [0130] - PLA-분해 활성을 갖는 생물학적 개체 0.01 내지 10 %
- [0131] 를 포함한다.
- [0132] 또 다른 특정 실시양태에서, 본 발명의 플라스틱 필름은, 플라스틱 필름의 총 중량을 기준으로 하여:
- [0133] - PLA 10 내지 60 %, 바람직하게는 20 내지 40 %
- [0134] - 제2 폴리에스테르, 바람직하게는 PBAT로부터 선택된 제2 폴리에스테르 10 내지 60 %, 바람직하게는 20 내지 40 %
- [0135] - 첨가제, 바람직하게는 가소제 또는 상용화제로부터 선택된 첨가제 1 내지 20 %
- [0136] - PLA-분해 활성을 갖는 생물학적 개체 0.01 내지 10 %
- [0137] 를 포함한다.
- [0138] 또 다른 특정 실시양태에서, 본 발명의 플라스틱 필름은, 플라스틱 필름의 총 중량을 기준으로 하여:
- [0139] - PLA 10 내지 60 %, 바람직하게는 20 내지 40 %
- [0140] - 제2 폴리에스테르, 바람직하게는 PBAT로부터 선택된 제2 폴리에스테르 10 내지 60 %, 바람직하게는 20 내지 40 %
- [0141] - 제3 폴리에스테르 0 내지 10 %
- [0142] - 첨가제, 바람직하게는 가소제 또는 상용화제로부터 선택된 첨가제 1 내지 20 %
- [0143] - PLA-분해 활성을 갖는 생물학적 개체 0.01 내지 10 %
- [0144] 를 포함한다.
- [0145] 또 다른 특정 실시양태에서, 본 발명의 플라스틱 필름은, 플라스틱 필름의 총 중량을 기준으로 하여:
- [0146] - PLA 10 내지 60 %, 바람직하게는 20 내지 40 %
- [0147] - 제2 폴리에스테르, 바람직하게는 PBAT로부터 선택된 제2 폴리에스테르 10 내지 60 %, 바람직하게는 20 내지 40 %
- [0148] - 제3 폴리에스테르, 바람직하게는 PCL로부터 선택된 제3 폴리에스테르 0 내지 10 %
- [0149] - 천연 중합체, 바람직하게는 전분으로부터 선택된 천연 중합체 1 내지 40 %, 바람직하게는 10 내지 30 %
- [0150] - 첨가제, 바람직하게는 가소제 또는 상용화제로부터 선택된 첨가제 1 내지 20 %
- [0151] - 적어도 하나의 충전제, 바람직하게는 탄산칼슘으로부터 선택된 충전제 0.1 내지 10 %
- [0152] - PLA-분해 활성을 갖는 생물학적 개체 0.01 내지 10 %
- [0153] 를 포함한다.
- [0154] 특정 실시양태에서, 본 발명의 필름은 15 μ m 내지 30 μ m의 두께를 가지며, 플라스틱 필름의 총 중량을 기준으로 하여, 10 % 내지 40 %의 PLA, 5 % 내지 15 %의 PCL, 40 % 내지 70 %의 PBAT를 포함한다. 이러한 필름은 유리하게는 PCL로서 다당류 담체 및/또는 담체 중합체가 없는 필름보다 높은 해중합율을 가지면서, 적용에 대해 기계 방향에서 140 % 초과로 양호한 파단 신도를 유지한다.

- [0155] 특정 실시양태에서, 본 발명의 강성 플라스틱 물품은, 플라스틱 물품의 총 중량을 기준으로 하여:
- [0156] - PLA 10 내지 98%
- [0157] - 제2 폴리에스테르 0 내지 60 %
- [0158] - 첨가제 0 내지 20 %
- [0159] - 적어도 하나의 충전제 0 내지 40 %
- [0160] - PLA-분해 활성을 갖는 생물학적 개체 0.01 내지 10 %
- [0161] 를 포함한다.
- [0162] 바람직한 실시양태에서, 본 발명의 플라스틱 물품은 본 발명의 강성 플라스틱 시트로부터 제조된다. 바람직한 개체는, 본 발명의 강성 플라스틱 시트는, 플라스틱 물품의 총 중량을 기준으로 하여:
- [0163] - PLA 10 내지 98%, 바람직하게는 50 내지 95 %
- [0164] - 제2 폴리에스테르, 바람직하게는 충격 강도를 개선시킨 PCL로부터 선택된 제2 폴리에스테르 0 내지 30 %
- [0165] - 첨가제, 바람직하게는 가소제, 충격 개질제 또는 핵형성제로부터 선택된 첨가제 0 내지 20 %
- [0166] - 적어도 하나의 충전제, 바람직하게는 탄산칼슘으로부터 선택된 충전제 0 내지 40 %
- [0167] - PLA-분해 활성을 갖는 생물학적 개체 0.01 내지 10 %
- [0168] 를 포함한다.
- [0169] 특정 실시양태에서, 본 발명의 강성 플라스틱 물품은, 플라스틱 물품의 총 중량을 기준으로 하여:
- [0170] - PLA 10 내지 98%
- [0171] - 제2 폴리에스테르 0 내지 50 %
- [0172] - 제3 폴리에스테르 0 내지 20 %
- [0173] - 천연 중합체 0 내지 40 %
- [0174] - 첨가제 0 내지 20 %
- [0175] - 적어도 하나의 충전제 0 내지 40 %
- [0176] - PLA-분해 활성을 갖는 생물학적 개체 0.01 내지 10 %
- [0177] 를 포함한다.
- [0178] 특정 실시양태에서, 본 발명의 강성 플라스틱 물품은, 플라스틱 물품의 총 중량을 기준으로 하여, 90 % 초과 PLA를 포함하고, 1 J 초과 충격 강도를 나타낸다. 또 다른 특정 실시양태에서, 본 발명의 플라스틱 물품은 생물학적 개체의 액체 조성물을 사용함으로써 80 %의 PCL을 포함하는 마스터배치로부터 수득된다. 따라서, 이러한 플라스틱 물품은 적어도 4%의 PCL을 함유하고, 적용에 대해 1.6 GPa 초과 양호한 강성도를 유지하면서 2 J 초과 충격 강도 및 6 % 초과, 바람직하게는 15 % 초과 파단신도를 나타낸다.
- [0179] **생물학적 개체**
- [0180] 본 발명에 따르면, 플라스틱 물품은 상기 플라스틱 물품에 포함된 적어도 하나의 폴리에스테르를 분해하는 데 적합한 생물학적 개체를 포함한다. 또 다른 특정 실시양태에서, 플라스틱 물품은 상기 플라스틱 물품에 포함된 적어도 2개의 폴리에스테르를 분해하기에 적합한 생물학적 개체를 포함한다.
- [0181] 바람직한 실시양태에서, 생물학적 개체는 적어도 폴리에스테르-분해 활성을 갖는 효소 및/또는 적어도 폴리에스테르-분해 활성을 갖는 효소를 발현하고 임의로 분비하는 미생물을 포함한다. 바람직한 실시양태에서, 생물학적 개체는 적어도 폴리에스테르-분해 활성을 갖는 효소로 구성된다. 또 다른 특정 실시양태에서, 생물학적 개체는 폴리에스테르-분해 활성을 갖는 둘 이상의 효소를 포함하거나 이로 구성된다. 본 발명에서 사용하기 위한 폴리에스테르-분해 활성을 갖는 적합한 효소의 예는 비제한적으로 해중합효소, 에스테라제, 리파제, 큐티나제, 카복실에스테라제, 프로테아제 또는 폴리에스테라제를 포함한다. 특정 실시양태에서, 생물학적 개체는 PLA-분해 활성을 갖는 효소를 포함하거나 이로 구성된다. 생물학적 개체는 프로테아제, 바람직하게는 *아미콜라톱시스*

(*Amycolatopsis*) 중, *아미콜라톱시스 오리엔탈리스*(*Amycolatopsis orientalis*)로부터 선택되는 것, *트리티라키움 알BUM*(*Tritirachium album*), *악티노마두라 케라티닐리티카*(*Actinomadura keratinilytica*), *라세엘라 사카리*(*Laceyella sacchari*) LPI75, *테르무스*(*Thermus*) 중, *바실러스 리체니포르미스*(*Bacillus licheniformis*), *바실러스 테르모프로테오리티커스*(*Bacillus thermoproteolyticus*)로부터의 프로테이나제 K 또는 PLA를 분해하는 것으로 알려진 임의의 상업적 효소(예를 들면, Savinase[®], Esperase[®], Everlase[®], Protex[®], Optimase[®], Multifect[®]) 또는 서브틸리신 CAS 9014-01-1 패밀리로부터의 임의의 효소 또는 이들의 임의의 기능적 변이체로부터 선택된다.

[0182] 효소는 순수하거나 농축된 형태이거나 다른 부형제 또는 희석제와의 혼합물로 있을 수 있다. 효소의 조합도 사용될 수 있다.

[0183] 대안적인 실시양태에서, 생물학적 개체는 자연적으로 또는 특정 공학의 결과로(예를 들어, 재조합 미생물) 이러한 효소를 생성하는 미생물을 포함한다. 적합한 미생물의 바람직한 예는 박테리아, 진균 및 효모를 포함하지만 이에 제한되지는 않는다. 한 실시양태에서, 생물학적 개체는 포자형성 미생물 및/또는 이의 포자를 포함한다.

[0184] 특정 실시양태에서, 생물학적 개체는 나노캡슐에 캡슐화된 효소, 케이지 분자에 캡슐화된 효소, 및 함께 응집된 효소를 포함한다. "케이지 분자"라는 용어는 상기 효소의 구조 내로 삽입되어 효소를 안정화시키고 고온에 저항성을 갖게 할 수 있는 분자를 지칭한다. 캡슐화 기술은 당업자에게 잘 알려져 있으며, 예를 들어 나노에멀전을 포함한다.

[0185] 특정 실시양태에서, 플라스틱 물품은, 플라스틱 물품의 총 중량을 기준으로 하여, 11 중량% 미만, 바람직하게는 0.01 중량% 내지 10 중량%의 생물학적 개체를 포함한다.

[0186] 생물학적 개체는 액체 또는 고체 형태로 공급될 수 있다. 예를 들어, 생물학적 개체는 분말 형태일 수 있다. 특정 실시양태에서, 플라스틱 물품을 제조하는데 사용되는 생물학적 개체는 안정화 및/또는 가용화 성분(들)과 같은 희석제 또는 담체와 혼합된 효소 및/또는 미생물의 액체 조성물이다. 예를 들어, 상기 조성물은 물에 현탁된 효소 및/또는 미생물, 및 임의로 추가 성분, 예를 들면, 글리세롤, 소르비톨, 텍스트린, 전분, 글리콜(예: 프로판디올), 염 등을 포함하는 용액일 수 있다.

[0187] 본 발명에 따르면, 플라스틱 물품을 제조하는 데 사용되는 생물학적 개체는 폴리에스테르-분해 활성을 갖는 상기 생물학적 개체, 담체 및 수성 용매를 포함하는 액체 조성물로 공급되며, 여기서 담체는 전분 유도체, 천연 검, 해양 추출물, 미생물 및 동물 다당류로부터 선택된 다당류이다.

[0188] **플라스틱 물품의 제조방법**

[0189] 본 발명은 또한 적어도 하나의 폴리에스테르 및 플라스틱 물품 중에 균질하게 분산된 폴리에스테르-분해 활성을 갖는 생물학적 개체를 포함하는 플라스틱 물품의 제조방법을 제공하며, 상기 방법은 폴리에스테르-분해 활성을 갖는 생물학적 개체 0.01 중량% 내지 10 중량%를 적어도 하나의 폴리에스테르와 혼합하는 단계 (a) 및 단계 (a)의 상기 혼합물을 플라스틱 물품으로 성형하는 단계 (b)를 포함하고, 생물학적 개체가 플라스틱 물품 중에 상기 생물학적 개체의 균질한 분산을 허용하기에 적합한 형태로 단계 (a) 동안 혼합되며, 상기 형태가

[0190] - 폴리에스테르-분해 활성을 갖는 생물학적 개체, 다당류 담체 및 물을 포함하는 액체 조성물, 또는

[0191] - 폴리에스테르-분해 활성을 갖는 생물학적 개체 및 140℃ 미만의 용융 온도 및/또는 70℃ 미만의 유리 전이 온도를 갖는 담체 중합체를 포함하는 마스터배치

[0192] 중에서 선택된다.

[0193] 바람직하게는, 혼합 단계 (a)는 폴리에스테르가 부분적으로 또는 완전히 용융된 상태이고/이거나 압출기 내에 있는 온도에서 수행된다.

[0194] 플라스틱 물품에서 폴리에스테르, 생물학적 개체 및 담체 뿐만 아니라 이들의 비율은 상기한 바와 실시예에서 정의되며, 당업자는 이러한 최종 비율을 얻기 위해 공정에 사용될 각 성분의 비율을 조정할 수 있다.

[0195] **액체 조성물**

[0196] 제1 양태에서, 생물학적 개체는 액체 조성물의 형태로 제공된다.

[0197] 바람직하게는, 액체 조성물은, 조성물의 총 중량을 기준으로 하여:

- [0198] - 0.01 중량% 내지 35 중량%의 생물학적 개체
- [0199] - 15 중량% 내지 95 중량%의 수성 용매
- [0200] - 3 중량% 내지 80 중량%의 다당류 담체
- [0201] 를 포함한다.
- [0202] 특히, 생물학적 개체는 플라스틱 조성물에서 및/또는 최종 플라스틱 물품에서 폴리에스테르 분해 활성을 보유한다.
- [0203] 액체 조성물은 중합체와 함께 압출되기에 적합하다. 바람직하게는, 상기 조성물은 폴리에틸렌, 지방족 또는 방향족 폴리에스테르, 폴리아미드, 폴리우레탄 및 폴리염화비닐과 같은 합성 중합체, 또는 리그닌 및 다당류(예: 셀룰로스, 헤미-셀룰로스, 전분 및 이들의 유도체)와 같은 천연 중합체와 함께 압출되기에 적합하다. 바람직한 실시양태에서, 상기 조성물은 낮은 용융 온도 또는 용점(T_m)을 갖는, 즉 140℃ 미만의 T_m을 갖는 중합체와 함께 압출되기에 적합하다.
- [0204] 바람직한 실시양태에서, 수성 용매는 물이다. 이러한 실시양태에서, 상기 조성물은, 조성물의 총 중량을 기준으로 하여, 15 % 내지 95 %의 물, 5 % 내지 85 %의 기타 성분, 예를 들면, 적어도 0.01 % 내지 35 %의 생물학적 개체 및 3 % 내지 80 %의 담체를 포함한다.
- [0205] 특정 실시양태에서, 액체 조성물은, 조성물의 총 중량을 기준으로 하여:
- [0206] - 0.3 중량% 내지 30 중량%의 생물학적 개체
- [0207] - 19 중량% 내지 85 중량%의 수성 용매
- [0208] - 4 중량% 내지 80 중량%의 다당류 담체
- [0209] 를 포함한다.
- [0210] 바람직한 실시양태에서, 액체 조성물은 35 중량% 미만의 생물학적 개체를 포함한다. 또 다른 특정 실시양태에서, 상기 조성물은 30 중량% 미만의 생물학적 개체를 포함한다. 또 다른 특정 실시양태에서, 상기 조성물은 20 중량% 미만의 생물학적 개체를 포함한다.
- [0211] 바람직한 특정 실시양태에서, 액체 조성물은, 조성물의 총 중량을 기준으로 하여, 80 중량% 미만, 바람직하게는 75 중량% 미만, 70 중량% 미만, 보다 더 바람직하게는 60 중량% 미만의 수성 용매를 포함한다. 또 다른 바람직한 실시양태에서, 상기 조성물은, 조성물의 총 중량을 기준으로 하여, 20 중량% 초과, 바람직하게는 30 중량% 초과, 및 80 중량% 미만의 수성 용매를 포함한다. 또 다른 특정 실시양태에서, 상기 조성물은 20 중량% 내지 80 중량%, 바람직하게는 30 중량% 내지 75 중량%, 보다 바람직하게는 40 중량% 내지 60 중량%의 수성 용매를 포함한다. 또 다른 특정 실시양태에서, 상기 조성물은 약 50 %의 수성 용매를 포함한다. 또 다른 특정 실시양태에서, 상기 조성물은 약 40 %의 수성 용매를 포함한다. 바람직한 실시양태에서, 수성 용매는 물이다. 바람직한 실시양태에서, 액체 조성물은, 조성물의 총 중량을 기준으로 하여, 75 중량% 미만, 바람직하게는 70 중량% 미만, 보다 바람직하게는 60 중량% 미만의 물을 포함한다. 또 다른 바람직한 실시양태에서, 상기 조성물은, 조성물의 총 중량을 기준으로 하여, 20 중량% 초과, 바람직하게는 30 중량% 초과, 및 80 중량% 미만의 물을 포함한다. 또 다른 특정 실시양태에서, 상기 조성물은 20 중량% 내지 80 중량%, 바람직하게는 30 중량% 내지 75 중량%, 보다 바람직하게는 40 중량% 내지 60 중량%의 물을 포함한다. 또 다른 특정 실시양태에서, 상기 조성물은 약 50 %의 물을 포함한다. 또 다른 특정 실시양태에서, 상기 조성물은 약 40 %의 물을 포함한다.
- [0212] 바람직한 특정 실시양태에서, 액체 조성물은 5 중량% 초과, 바람직하게는 10 중량% 초과, 보다 더 바람직하게는 15 중량% 초과,의 다당류 담체를 포함한다.
- [0213] 따라서, 바람직한 실시양태에서, 상기 조성물은, 조성물의 총 중량을 기준으로 하여:
- [0214] - 0.3 중량% 내지 30 중량%의 생물학적 개체
- [0215] - 19 중량% 내지 60 중량%의 수성 용매
- [0216] - 15 중량% 내지 70 중량%의 다당류 담체
- [0217] 를 포함한다.

- [0218] 또 다른 바람직한 실시양태에서, 상기 조성물은 70 중량% 미만, 바람직하게는 60 중량% 미만의 담체를 포함한다. 특정 실시양태에서, 상기 조성물은 5 % 내지 70 %, 바람직하게는 10 % 내지 60 %의 담체를 포함한다. 또 다른 특정 실시양태에서, 상기 조성물은 10 % 내지 50 %의 담체를 포함한다.
- [0219] 또 다른 특정 실시양태에서, 상기 조성물은, 조성물의 총 중량을 기준으로 하여:
- [0220] - 0.01 % 내지 35 %의 생물학적 개체
- [0221] - 30 % 내지 75 %의 물
- [0222] - 10 % 내지 69.99 %의 담체
- [0223] 를 포함한다.
- [0224] 또 다른 특정 실시양태에서, 상기 조성물은, 조성물의 총 중량을 기준으로 하여:
- [0225] - 0.01 % 내지 35 %의 생물학적 개체
- [0226] - 30 % 내지 60 %의 물
- [0227] - 20 % 내지 45 %의 담체
- [0228] 를 포함한다.
- [0229] 또 다른 특정 실시양태에서, 상기 조성물은, 조성물의 총 중량을 기준으로 하여:
- [0230] - 0.01 % 내지 35 %의 생물학적 개체
- [0231] - 40 % 내지 60 %의 물
- [0232] - 20 % 내지 45 %의 담체
- [0233] 를 포함한다.
- [0234] 또 다른 특정 실시양태에서, 상기 조성물은 약 50 %의 물, 및 0.01 % 내지 35 %의 생물학적 개체, 및 20 % 내지 50 %의 담체를 포함한다.
- [0235] 또 다른 특정 실시양태에서, 상기 조성물은 약 40 %의 물, 및 0.01 % 내지 35 %의 생물학적 개체, 및 20 % 내지 60 %의 담체를 포함한다.
- [0236] 특정 실시양태에서, 다당류 담체/수성 용매의 중량비는 4 미만이다.
- [0237] 특정 실시양태에서, 상기 조성물 중 다당류 담체의 양은 수성 용매 중의 담체의 최대 용해도의 4 % 내지 100 %, 즉 수성 용매 중의 담체의 포화 농도의 4 % 내지 100 %이다.
- [0238] 대안으로 또는 추가로, 상기 조성물 중 다당류 담체의 양은 조성물 중의 담체의 최대 용해도의 4 % 내지 100 %, 즉 조성물 중의 담체의 포화 농도의 4 % 내지 100 %이다.
- [0239] 본 발명에 따르면, 조성물 내의 다당류 담체의 존재는 조성물 내에서 뿐만 아니라 조성물이 부분적으로 또는 완전히 용융된 중합체 내로 도입되는 압출 공정과 같은 열처리 동안에도 생물학적 개체를 보호 및 안정화할 수 있게 한다.
- [0240] 특정 실시양태에서, 담체는 주위 온도에서 고체 형태이다. 유리하게는, 담체는 또한 주위 온도에서 물과 같은 수성 용매에 가용성이다. 바람직하게는, 담체는 적어도 주위 온도에서 액체 조성물에 가용성이다. 대안으로 또는 추가로, 담체는 약 100℃의 온도에서 액체 조성물에 가용성이다.
- [0241] 특정 실시양태에서, 담체는 전분 유도체이다. 바람직하게는, 담체는 말토덱스트린이다. 이러한 특정 실시양태에서, 말토덱스트린/수성 용매의 중량비는 바람직하게는 3 내지 4이다. 특정 실시양태에서, 조성물 중의 말토덱스트린의 양은 조성물 중의 최대 용해도의 5 내지 100 %, 바람직하게는 26 내지 100 %, 보다 바람직하게는 39 내지 100 %이다. 따라서, 상기 조성물은, 조성물의 총 중량을 기준으로 하여, 4 중량% 초과, 바람직하게는 20 중량% 초과, 바람직하게는 30 중량% 초과, 바람직하게는 말토덱스트린을 포함한다.
- [0242] 특정 실시양태에서, 담체는 천연 검이다. 바람직하게는 담체는 아라비아 검, 구아 검, 트라가칸트 검, 카라야 검으로부터 선택되고, 보다 바람직하게는 담체는 아라비아 검이다. 특정 실시양태에서, 아라비아 검/수성 용매의 중량비는 0.1 내지 1, 바람직하게는 0.3 내지 0.8, 보다 바람직하게는 0.35 내지 0.6, 보다 더 바람직하게는

0.4 내지 0.5이다. 또 다른 바람직한 실시양태에서, 아라비아 검/수성 용매의 중량비는 0.8 초과, 바람직하게는 0.8 내지 1이다. 특히, 조성물 중의 아라비아 검의 양은 조성물 중의 이의 최대 용해도의 6 % 내지 100 %, 바람직하게는 이의 최대 용해도의 40 % 내지 100 %, 바람직하게는 이의 최대 용해도의 60 % 내지 100 %이다. 또 다른 특정 실시양태에서, 상기 조성물은 4 중량% 초과, 바람직하게는 10 중량% 초과, 보다 바람직하게는 15 중량% 초과, 보다 더 바람직하게는 20 중량% 초과, 아라비아 검을 포함한다. 또 다른 특정 실시양태에서, 상기 조성물은 70 중량% 미만, 바람직하게는 60 중량% 미만의 아라비아 검을 포함한다. 특정 실시양태에서, 상기 조성물은 5 % 내지 70 %, 바람직하게는 10 % 내지 60 %의 아라비아 검을 포함한다. 또 다른 특정 실시양태에서, 상기 조성물은 10 % 내지 50 %의 아라비아 검을 포함한다.

[0243] 또 다른 특정 실시양태에서, 담체는 해양 추출물이다. 바람직하게는, 담체는 카라기난 또는 알기네이트로부터 선택된다.

[0244] 또 다른 특정 실시양태에서, 담체는 미생물 다당류이다. 바람직하게는, 담체는 잔탄이다.

[0245] 또 다른 특정 실시양태에서, 담체는 동물 다당류이다. 바람직하게는, 담체는 키토산이다.

[0246] 특정 실시양태에서, 액체 조성물은 전분 유도체, 천연 검, 해양 추출물, 미생물 및 동물 다당류로부터 선택된 적어도 2개의 담체를 포함한다. 또 다른 특정 실시양태에서, 담체/생물학적 개체의 비는 0.8 내지 1.2, 바람직하게는 약 1이다. 또 다른 특정 실시양태에서, 담체/생물학적 개체의 비는 1 초과, 바람직하게는 2 초과이다. 본 발명에 따르면, 액체 조성물은 조성물에서 생물학적 개체로서 사용되는 폴리에스테르-분해 미생물의 배양 상청액으로부터 유래된 당, 단백질, 지질, 유기산, 염 및 비타민을 추가로 포함할 수 있다. 이러한 상청액은 효소의 농도를 증가시키고/시키거나 DNA 또는 세포 잔해와 같은 다른 성분을 제거하기 위해 (예를 들어, 기계적으로 또는 물리적으로 또는 화학적으로) 예비처리 될 수 있다.

[0247] 특정 실시양태에서, 상기 조성물은 글리세롤, 소르비톨 또는 프로필렌 글리콜과 같은 폴리올을 추가로 포함할 수 있다. 이는 특히 폴리올을 포함하는 안정화 용액에서 컨디셔닝되는 상업적 생물학적 개체, 바람직하게는 상업적 효소를 사용하여 본 발명의 조성물을 제조하는 경우에 해당된다. 특정 실시양태에 따르면, 상기 조성물은, 조성물의 총 중량을 기준으로 하여, 최대 10 중량%, 바람직하게는 최대 5 중량%의 폴리올을 포함한다. 또 다른 특정 실시양태에 따르면, 상기 조성물은, 조성물의 총 중량을 기준으로 하여, 10 중량% 내지 20 중량%의 폴리올을 포함한다.

[0248] 특정 실시양태에 따르면, 액체 조성물은 20 μ m 미만의 입자 크기를 갖는 불용성 성분을 포함할 수 있다.

[0249] 대안으로 또는 추가로, 상기 조성물은 탄산칼슘, 염화칼슘 또는 다른 칼슘 무기질과 같은 일부 생물학적 개체의 열안정성을 증가시키는 것으로 알려진 칼슘 성분과 같은 무기질 성분을 추가로 포함한다.

[0250] 유리하게는, 본 발명의 액체 조성물은 안정하다. 즉, 화학적으로 및 생물학적으로 안정하다. 본 발명의 맥락에서, "화학적으로 안정한"은 생물학적 개체가 어두운 곳에서 실온에서 정해진 기간 동안 어떠한 유의한 활성 손실도 나타내지 않는 조성물을 지칭한다. 보다 특히, "화학적으로 안정한"은, 생물학적 개체의 분해 활성 손실이 적어도 30일 동안, 바람직하게는 적어도 90일 동안, 보다 바람직하게는 적어도 1년 동안 상기 생물학적 개체를 조성물에 도입하기 전의 분해 활성에 비해 50 % 미만, 바람직하게는 25 % 미만, 보다 바람직하게는 10 % 미만인 조성물을 지칭한다. 본 발명에 따르면, 본 발명의 조성물은 4℃에서 적어도 90일 동안 화학적으로 안정하다. 특히, 본 발명의 조성물에서 생물학적 개체의 분해 활성의 손실은 적어도 90일의 기간 동안 상기 생물학적 개체를 조성물에 도입하기 전의 분해 활성에 비해 10 % 미만이다. 본 발명의 맥락에서, 용어 "생물학적으로 안정한"은 어두운 곳에서 실온에서 적어도 30일, 바람직하게는 적어도 90일, 보다 바람직하게는 적어도 1년의 지정된 기간 동안 어떠한 후속적인 세균, 효모 또는 진균 증식도 나타내지 않는 조성물을 지칭한다. 특히, 상기 조성물은 항진균 및/또는 항균 성분, 예를 들어, 소르브산 및/또는 이의 염, 벤조산 및 이의 염, 아황산 무수물 또는 아황산염, 질산염 또는 아질산염, 프로피온산, 부티르산, 나타마이신, 파라벤, 아세트산, 시트르산, 붕산, 식물성 추출물을 추가로 포함한다.

[0251] 또 다른 특정 실시양태에서, 상기 조성물은, 조성물의 총 중량을 기준으로 하여:

[0252] - 0.01 % 내지 35 %의 PLA-분해 효소

[0253] - 30 % 내지 75 %의 물

[0254] - 10 % 내지 69.99 %의 아라비아 검

- [0255] 를 포함한다.
- [0256] 또 다른 특정 실시양태에서, 상기 조성물은, 조성물의 총 중량을 기준으로 하여:
- [0257] - 0.01 % 내지 35 %의 PLA-분해 효소
- [0258] - 30 % 내지 60 %의 물
- [0259] - 20 % 내지 45 %의 아라비아 검
- [0260] 를 포함한다.
- [0261] 또 다른 특정 실시양태에서, 상기 조성물은, 조성물의 총 중량을 기준으로 하여:
- [0262] - 0.01 % 내지 35 %의 PLA-분해 효소
- [0263] - 40 % 내지 60 %의 물
- [0264] - 20 % 내지 45 %의 아라비아 검
- [0265] 를 포함한다.
- [0266] 또 다른 특정 실시양태에서, 상기 조성물은 약 50 %의 물, 및 0.01 % 내지 35 %의 PLA-분해 효소, 및 20 % 내지 50 %의 아라비아 검을 포함한다.
- [0267] 또 다른 특정 실시양태에서, 상기 조성물은 약 40 %의 물, 및 0.01 % 내지 35 %의 PLA-분해 효소, 및 20 % 내지 60 %의 아라비아 검을 포함한다.
- [0268] 상기 나타난 모든 조성물은 임의로 0 % 내지 20 %, 바람직하게는 0 % 내지 5 %의 기타 성분들, 바람직하게는 단백질, 염, 폴리올로부터 선택된 기타 성분들을 포함한다. 추가로, 이러한 조성물의 PLA-분해 효소는 바람직하게는 프로테아제로부터 선택된다.
- [0269] 특정 실시양태에서, 본 발명의 액체 조성물은, 조성물의 총 중량을 기준으로 하여:
- [0270] - 20 중량% 내지 80 중량%의 물, 바람직하게는 40 중량% 내지 60 중량%의 물
- [0271] - 0.01 중량% 내지 30 중량%의 PLA-분해 효소, 바람직하게는 5 중량% 내지 30 중량%의 프로테아제
- [0272] - 10 중량% 내지 50 중량%, 바람직하게는 15 중량% 내지 35 중량%의 아라비아 검
- [0273] 을 포함한다.
- [0274] 특정 실시양태에서, 본 발명의 조성물은, 조성물의 총 중량을 기준으로 하여:
- [0275] - 20 중량% 내지 80 중량%의 물, 바람직하게는 40 중량% 내지 60 중량%의 물
- [0276] - 0.01 중량% 내지 30 중량%의 PLA-분해 효소, 바람직하게는 5 중량% 내지 30 중량%의 프로테아제
- [0277] - 10 중량% 내지 50 중량%, 바람직하게는 15 중량% 내지 35 중량%의 아라비아 검
- [0278] - 0 중량% 내지 20 중량%의 기타 성분들, 바람직하게는 단백질, 염, 폴리올로부터 선택된 기타 성분들
- [0279] 을 포함한다.
- [0280] 특정 실시양태에서, 본 발명의 조성물은, 조성물의 총 중량을 기준으로 하여:
- [0281] - 20 중량% 내지 80 중량%의 물, 바람직하게는 40 중량% 내지 60 중량%의 물
- [0282] - 0.01 중량% 내지 30 중량%의 PLA-분해 효소, 바람직하게는 5 중량% 내지 30 중량%의 프로테아제
- [0283] - 10 중량% 내지 50 중량%, 바람직하게는 15 중량% 내지 40 중량%의 말토덱스트린
- [0284] 을 포함한다.
- [0285] 특정 실시양태에서, 본 발명의 조성물은, 조성물의 총 중량을 기준으로 하여:
- [0286] - 20 중량% 내지 80 중량%의 물, 바람직하게는 40 중량% 내지 60 중량%의 물
- [0287] - 0.01 중량% 내지 30 중량%의 PLA-분해 효소, 바람직하게는 5 중량% 내지 20 중량%의 프로테아제

- [0288] - 10 중량% 내지 50 중량%, 바람직하게는 15 중량% 내지 40 중량%의 말토덱스트린
- [0289] - 0 중량% 내지 20 중량%의 기타 성분들, 바람직하게는 단백질, 염, 폴리올로부터 선택된 기타 성분들
- [0290] 을 포함한다.
- [0291] 유리하게는, 액체 조성물은 적어도 주위 온도에서 액체 형태이다. 바람직하게는, 액체 조성물은 상기 조성물이 부분적으로 또는 완전히 용융된 중합체에 도입되는 온도에서 액체 형태이다.
- [0292] 유리하게는, 상기 언급된 모든 조성물에서, 담체 및 생물학적 개체의 양은 건조물로, 즉 완전 탈수 또는 수 증발 또는 수 제거 후의 양으로 표현된다.
- [0293] **마스터배치**
- [0294] 특정 실시양태에서, 생물학적 개체의 액체 조성물을 PCL, PBSA, PBAT와 같이 낮은 용융 온도(140℃ 미만, 바람직하게는 120℃ 미만) 및/또는 낮은 유리 전이 온도(70℃ 미만)를 갖는 제1 담체 중합체에 도입하여 마스터배치를 제조한다. 이어서, 제조된 마스터배치를 높은 용점을 갖는 제2 폴리에스테르, 특히 PLA에 가한다. 예를 들면, 상기 액체 조성물을 약 70℃로 가열되어 부분적으로 용융된 상태에 있는 PCL에 가한다. 이어서, 혼합물을 약 150℃로 가열되어 부분적으로 용융된 상태에 있는 PLA에 직접 가한다. 대안으로, 혼합물을 냉각시키고 임의로 컨디셔닝한 다음, 적어도 부분적으로 용융하는 동안 제2 폴리에스테르에 가한다.
- [0295] 용융된 형태 또는 고체 형태의 마스터배치도 본 발명의 일부이다.
- [0296] 따라서, 본 발명은 폴리에스테르-분해 활성을 갖는 생물학적 개체 및 140℃ 미만의 용융 온도 및/또는 70℃ 미만의 유리 전이 온도를 갖는 담체 중합체를 포함하는 마스터배치를 제공한다.
- [0297] 생물학적 개체 및 담체 중합체는 상기에서 및 실시예에서 정의되고, 플라스틱 물품에 대해 정의된 상기 성분의 성질, 조성 및 특성에 대한 모든 정의 및 정밀도는 마스터배치의 정의에도 적용된다.
- [0298] 마스터배치는 특히, 마스터배치의 총 중량을 기준으로 하여, 50 중량% 내지 95 중량%의 담체 중합체, 보다 바람직하게는 70 중량% 내지 90 중량%의 담체 중합체를 포함한다.
- [0299] 마스터배치는 유리하게는, 마스터배치의 총 중량을 기준으로 하여, 5 중량% 내지 50 중량%의 생물학적 개체 조성물, 보다 유리하게는 10 중량% 내지 30 중량%의 생물학적 개체 조성물을 포함한다.
- [0300] 유리하게는, 마스터배치는 상기 정의한 바와 같은 다당류 담체를 포함하는 생물학적 개체의 액체 조성물로 제조된다.
- [0301] 따라서, 본 발명의 마스터배치는 또한 상기 정의한 바와 같은 다당류 담체를 포함한다. 특히, 이는, 마스터배치의 총 중량을 기준으로 하여, 1 % 내지 30 %, 바람직하게는 1 % 내지 15 %의 다당류 담체를 포함한다.
- [0302] 유리하게는, 100℃ 초과 온도에서 액체 조성물의 체류 시간 및 이에 따른 담체 중합체 중의 생물학적 개체의 체류 시간은 가능한 한 짧고, 바람직하게는 5초 내지 10분, 보다 바람직하게는 5분 미만, 3분 미만, 2분 미만을 포함한다.
- [0303] 이하, 마스터배치를 사용하여 상술한 바와 같은 플라스틱 물품을 제조하는 방법으로서, 마스터배치가 고체 상태이고 본 발명에 따른 물품을 제조하는 방법에서 추가로 사용하기 위해 컨디셔닝되는 단계를 포함하거나 포함하지 않는 방법에 대한 설명이다. 담체 중합체는 또한 "제1 중합체"로 식별될 수 있다. 마스터배치, 이의 제조 및 용도를 설명함에 있어서, 담체 중합체의 정의, 정밀도, 특성은 제1 중합체와 동일하다.
- [0304] 예를 들면, 상기 방법은 하기 단계들:
- [0305] a) 폴리에스테르-분해 생물학적 개체 및 담체 중합체를 포함하는 마스터배치를
- [0306] (i) 담체 중합체를 가열하는 단계; 및
- [0307] (ii) 담체 중합체를 가열하는 동안, 마스터배치의 총 중량을 기준으로 하여, 5 중량% 내지 50 중량%의 생물학적 개체를 도입하는 단계
- [0308] 에 의해 제조하는 단계; 및
- [0309] (b) 플라스틱 물품을 제조하는 동안 폴리에스테르 기반 매트릭스 중에 마스터배치를 도입하는 단계

- [0310] 를 포함하고,
- [0311] 단계 a)는 담체 중합체가 부분적으로 또는 완전히 용융된 상태에 있는 온도에서 수행되고, 생물학적 개체는 폴리에스테르 기반 매트릭스의 폴리에스테르를 분해시킬 수 있고 단계(ii) 동안 상기 정의한 액체 조성물의 형태로 도입되고, 단계 b)는 제1 중합체와 폴리에스테르 기반 매트릭스의 폴리에스테르가 모두 부분적으로 또는 완전히 용융된 상태에 있는 온도에서 수행된다.
- [0312] 따라서, 마스터배치를 제조하는 단계 (a)는 제1 중합체의 성질에 따라 40℃ 이상, 특히 45℃, 55℃, 60℃, 70℃, 80℃, 90℃, 100℃, 또는 심지어 150℃ 이상에서 수행될 수 있다. 전형적으로, 이 온도는 300℃를 초과하지 않는다. 보다 특히, 상기 온도는 250℃를 초과하지 않는다. 보다 더 특히, 상기 온도는 200℃를 초과하지 않는다. 단계 (a)는 낮은 용점, 즉 140℃ 미만의 용점 및/또는 낮은 유리 전이 온도(70℃ 미만)를 갖는 담체 중합체를 사용하여 수행한다. 예를 들면, 단계 (a)는 PCL, PBAT 또는 PBSA를 사용하여 수행한다. 혼합 단계의 온도는 중합체의 유형, 및/또는 마스터배치의 제조에 사용되는 생물학적 개체에 따라 담당자에 의해 조정될 수 있다. 특히, 온도는 제1 중합체의 용점 또는 용융 온도에 따라 선택된다. 특정 실시양태에서, 단계 (a)는 제1 중합체의 용점에서 수행된다. 이어서, 상기 중합체는 부분적으로 또는 완전히 용융된 상태에 있다. 또 다른 실시양태에서, 단계 (a)는 상기 중합체의 유리 전이 온도 초과와 온도, 특히 상기 중합체의 유리 전이 온도(Tg)와 용융 온도 사이에서 수행된다. 또 다른 특정 실시양태에서, 혼합하는 단계 (a)는 상기 중합체의 용융 온도 초과와 온도에서 수행된다.
- [0313] 본 발명에 따르면, 담체 중합체는 140℃ 미만의 온도에서 가열되고, 상기 가열 단계 동안 생물학적 개체가 제1 중합체에 도입된다. 보다 일반적으로 말하면, 마스터배치의 제조단계(단계 a)는 제 1 중합체가 부분적으로 또는 완전히 용융된 상태에 있는 온도에서 수행되어 생물학적 개체가 압출 동안 제1 중합체 내로 매립된다. 바람직하게는, 단계 a)는 압출에 의해 수행된다.
- [0314] 바람직한 실시양태에서, 마스터배치는 (i) 담체 중합체를 압출하는 단계로서, 상기 담체 중합체가 140℃ 미만의 용융 온도를 갖는, 단계 및 (ii) 플라스틱 물품을 제조하기 위해 폴리에스테르 기반 매트릭스 내로 마스터배치를 도입하기 전, 제1 중합체를 압출하는 동안, 생물학적 개체를 도입하는 단계에 의해 제조된다.
- [0315] 특정 실시양태에서, 담체 중합체는 폴리에스테르이고, 바람직하게는 폴리카프로락톤(PCL), 폴리부틸렌 숙시네이트 아디페이트(PBSA), 폴리부틸렌 아디페이트 테레프탈레이트(PBAT), 폴리하이드록시알카노에이트(PHA), 폴리락트산(PLA), 또는 공중합체로부터 선택된다. 또 다른 특정 실시양태에서, 제1 중합체는 천연 중합체이고, 바람직하게는 전분으로부터 선택된다. 또 다른 특정 실시양태에서, 마스터배치는 "범용" 중합체, 즉 공중합체(예를 들면, 에틸렌 비닐 아세테이트 공중합체 EVA)와 같이 광범위한 중합체와 상용될 수 있는 중합체이다.
- [0316] 마스터배치는 140℃ 미만의 용융 온도 및 70℃ 미만의 유리 전이 온도를 갖는 제1 중합체를 포함한다. 바람직하게는, 마스터배치의 제1 중합체는 120℃ 미만의 용융 온도 및 30℃ 미만의 유리 전이 온도를 갖는다. 예를 들어, 이러한 제1 중합체는 PCL, PBAT, PLA 및 EVA로 이루어진 그룹으로부터 선택된다. 바람직하게는, 이러한 제1 중합체는 PCL, PBAT 및 PLA로 이루어진 그룹으로부터 선택된다. 이러한 실시양태의 장점은 마스터배치 제조공정 동안 생물학적 개체의 가열을 줄인다는 것이다.
- [0317] 마스터배치는, 마스터배치의 총 중량을 기준으로 하여, 5 중량% 내지 50 중량 %의 생물학적 개체를 포함하며, 여기서 생물학적 개체는 상기 설정된 액체 조성물의 형태로 공급된다. 바람직하게는, 생물학적 개체는, 마스터배치의 총 중량을 기준으로 하여, 10 중량% 내지 40 중량%, 보다 바람직하게는 10 중량% 내지 30 중량%를 나타낸다. 특정 실시양태에서, 마스터배치는 생물학적 개체의 조성물의 약 20 중량%를 포함한다. 특정 실시양태에서, 폴리에스테르-분해 생물학적 개체는 제1 중합체를 분해할 수 있다. 대안으로 또는 추가로, 폴리에스테르-분해 생물학적 개체는 마스터배치를 포함하는 최종 플라스틱 물품의 적어도 하나의 폴리에스테르를 분해할 수 있다.
- [0318] 마스터배치는 1개 또는 여러 개의 추가 화합물을 추가로 포함할 수 있다. 특히, 마스터배치는 하나 이상의 첨가제를 추가로 포함할 수 있다. 일반적으로 말하자면, 첨가제는 최종 제품에서 특정한 특성을 향상시키기 위해 사용된다. 예를 들면, 첨가제는 가소제, 착색제, 가공 보조제, 유동학적 제제, 정전기 방지제, 자외선 차단제, 강화제, 충격 개질제, 상용화제, 슬립 첨가제, 난연제, 산화방지제, 전구-산화제(pro-oxidants), 광 안정제, 산소제거제, 접착제, 제품, 부형제, 슬립 첨가제로 이루어진 그룹으로부터 선택될 수 있지만, 이로 제한되지 않는다. 유리하게는, 마스터배치는, 마스터배치의 총 중량을 기준으로 하여, 상기 첨가제를 20 중량% 미만, 바람직하게는 10 중량% 미만, 전형적으로 0.1 내지 10 중량% 포함한다. 바람직하게는, 마스터배치는 가소제, 슬립 첨

가제 및 광 안정제로부터 선택된 적어도 하나의 첨가제를 포함한다. 특히, 마스터배치는 적어도 하나의 충전제를 추가로 포함할 수 있다. 충전제는 플라스틱 산업에서 사용되는 임의의 통상적인 충전제로부터 선택될 수 있다. 충전제의 유형 및 정확한 양은 마스터배치 조성물의 유형에 따라 당업자에 의해 조정될 수 있다. 유리하게는, 마스터배치는 탄산칼슘, 활석 또는 실리카와 같은 향산 충전제로부터 선택된 적어도 하나의 충전제를 포함한다.

- [0319] 특정 실시양태에서, 마스터배치 조성물은, 마스터배치의 총 중량을 기준으로 하여:
- [0320] - 50 내지 95 중량%의 담체 중합체;
- [0321] - 5 내지 50 중량%의 폴리에스테르-분해 생물학적 개체; 및 임의로
- [0322] - 적어도 하나의 첨가제
- [0323] 를 포함한다.
- [0324] 또 다른 특정 실시양태에서, 마스터배치 조성물은, 마스터배치의 총 중량을 기준으로 하여:
- [0325] - 70 내지 90 중량%의 담체 중합체;
- [0326] - 10 내지 30 중량%의 폴리에스테르-분해 생물학적 개체; 및 임의로
- [0327] - 적어도 하나의 첨가제
- [0328] 를 포함한다.
- [0329] 특정 실시양태에서, 마스터배치는 제1 중합체가 용융되고 생물학적 개체와 혼합되는 "배합"(compounding)이라고 불리는 공정, 일반적으로 압출-과립화 공정에 의해 제조된다. 배합은 마스터배치에서 균일성, 균질성 및 분산을 보장하기 위해 가열 공정 동안 혼합 및 블렌딩 기술을 결합시킨다. 배합은 당업자에게 공지된 기술이다. 이러한 배합 공정은 압출기, 예컨대 단축 압출기, 동시회전 또는 역회전 설계의 다축 압출기, 분산 혼련기, 왕복 단축 압출기(공동 혼련기)로 수행될 수 있다.
- [0330] 보다 일반적으로, 마스터배치를 제조하는 단계 (a)는 압출기로 수행될 수 있으며, 여기서 제1 중합체는 가열되고 용융되어 생물학적 개체와 혼합된다. 제1 중합체는 압출기에서 분말 형태 또는 과립화된 형태로, 바람직하게는 과립화된 형태로 도입될 수 있다.
- [0331] 바람직한 실시양태에서, 단계 (a)의 마스터배치의 제조에 사용되는 압출기는 다축 압출기, 바람직하게는 이축 압출기, 보다 바람직하게는 동시-회전식 이축 압출기이다. 특정 실시양태에서, 압출기는 스크류 뒤에 정적 혼합기를 추가로 포함한다. 또 다른 실시양태에서, 구멍이 뚫린 다이, 바람직하게는 적어도 2 개의 구멍이 뚫린 다이를 갖는 압출기가 사용된다. 당업자는 압력, 출력 또는 의도하는 마스터배치에 맞춰 다이의 특성(예를 들어 구멍의 수 및 크기 등)을 쉽게 조정할 것이다.
- [0332] 바람직한 실시양태에서, 압출기에서 제1 중합체와 약물의 혼합물의 체류 시간은 5초 내지 3분으로 구성되며, 바람직하게는 2분 미만이다. 마스터배치가 120 °C 미만의 용융 온도를 갖는 중합체를 포함하는 경우, 압출기에서 혼합물의 체류 시간은 5초 내지 10분, 바람직하게는 5분 미만으로 구성된다.
- [0333] 당업자는 제1 중합체, 생물학적 개체 및 의도하는 마스터배치의 유형에 맞춰 압출기의 특성(예를 들어, 스크류(들)의 길이 및 직경, 스크류 프로파일, 탈기 구역 등) 및 체류 시간을 쉽게 조정할 것이다.
- [0334] 상기 개시한 바와 같이, 생물학적 개체는 바람직하게는 상술한 액체 조성물의 형태로 압출기 내에 도입된다.
- [0335] 특히, 이러한 압출기는 주 호퍼 및 여러 개의 연속 가열 구역을 포함할 수 있으며, 상기 구역들의 온도는 독립적으로 제어 및 조절될 수 있으며, 공정 동안 추가 성분이 상이한 시간에 첨가될 수 있다. 물과 같은 휘발성 생성물을 제거하기 위해 압출 동안 진공 및 자연 탈기 구역이 필요하다.
- [0336] 생물학적 개체의 액체 조성물은 펌프를 사용하여 도입된다. 특정 실시양태에서, 생물학적 개체는 혼합 단계의 말기 단계(즉, 마지막 가열 영역에서) 도입되며, 보다 특히 제1 중합체가 부분적으로 또는 완전히 용융된 상태일 때 도입된다. 따라서, 승온에 대한 노출이 감소된다. 바람직하게는, 압출기에서 조성물의 체류 시간은 제1 중합체의 체류 시간의 절반 이하이다. 또 다른 특정 실시양태에서, 생물학적 개체는 압출기에서 중합체 전에 도입된다. 따라서, 조성물과 중합체 사이의 접촉이 증가된다.
- [0337] 본 발명에 따르면, 마스터배치를 제조하는 단계 (a) 후에, 상기 마스터배치는 임의의 적합한 고체 형태로 컨디

서닝될 수 있다. 이와 관련하여, 바람직한 실시양태에서, 마스터배치는 다이를 통해 로드로 성형된다. 이어서, 로드를 냉각시킨 다음, 마스터배치의 과립 및/또는 페이스트 형태로 절단하고 임의로 건조시킨다. 언더워터-펠렛타이저(underwater-pelletizer)도 사용될 수 있다. 추가의 실시양태에서, 상기 마스터배치 과립은 상기 마스터배치의 분말을 제조하기 위해 분쇄 또는 미분화될 수 있다. 이어서, 단계 (b) 전에 혼합물이 부분적으로 또는 완전히 용융된 상태가 되도록 분말이, 바람직하게는 압출기에서, 압출-과립화 공정을 거칠 수 있다.

[0338] 본 발명의 방법에 따르면, 마스터배치는 본 발명의 플라스틱 물품을 제조하기 위해 폴리에스테르 기반 매트릭스 내에 단계 (b) 동안 도입된다. 폴리에스테르 기반 매트릭스 내에 마스터배치를 도입하는 단계는 제1 중합체와 폴리에스테르 기반 매트릭스의 적어도 폴리에스테르가 모두 부분적으로 또는 완전히 용융된 상태에 있는 온도에서 수행된다. 단계 (a)에서 배출된 마스터배치 및 폴리에스테르 기반 매트릭스가 과립화된 형태인 경우, 폴리에스테르 기반 매트릭스 내에 마스터배치를 도입하는 단계 (b) 전에 과립이 건조-혼합 단계를 거칠 수 있다.

[0339] 바람직하게는, 폴리에스테르 기반 매트릭스는 락트산 및/또는 숙신산 및/또는 테레프탈산 또는 이들의 혼합물의 공중합체 중에서 선택된 적어도 하나의 폴리에스테르를 포함한다.

[0340] 유리하게는, 폴리에스테르 기반 매트릭스는 폴리락트산(PLA), 폴리글리콜산(PGA), 폴리하이드록시알카노에이트(PHA), 폴리카프로락톤(PCL), 폴리부틸렌 숙시네이트(PBS), 폴리부틸렌 숙시네이트 아디페이트(PBSA), 폴리부틸렌 아디페이트 테레프탈레이트(PBAT), 및 이들의 유도체 또는 블렌드/혼합물 중에서 선택된 적어도 하나의 폴리에스테르를 포함한다. 바람직한 실시양태에서, 폴리에스테르 기반 매트릭스는 PLA 및/또는 PCL 및/또는 PBAT, 보다 바람직하게는 PLA 중에서 선택된 적어도 하나의 폴리에스테르를 포함한다.

[0341] 당업자는 최종 플라스틱 물품의 성질에 따라 폴리에스테르 기반 매트릭스의 폴리에스테르(들)을 선택할 수 있다.

[0342] 본 발명에 따르면, 폴리에스테르 기반 매트릭스는 적어도 하나의 천연 중합체 및/또는 적어도 하나의 충전제 및/또는 적어도 하나의 첨가제를 추가로 함유할 수 있다.

[0343] 천연 중합체는 리그닌, 다당류(예를 들면, 셀룰로스 또는 헤미-셀룰로스, 전분, 키틴, 키토산) 및 이들의 유도체 또는 이들의 블렌드/혼합물로부터 선택될 수 있다. 특정 실시양태에서, 천연 중합체는 마스터배치 조성물의 제조에 사용하기 전에 (예를 들어, 물 또는 글리세롤과 같은 가소제에 의해) 가소화된다. 이러한 가소화 단계는 천연 중합체의 화학적 구조를 개질시켜 플라스틱 생산 공정을 통해 이들을 사용할 수 있게 한다.

[0344] 충전제는 플라스틱 산업에서 사용되는 임의의 통상적인 충전제로부터 선택될 수 있다. 충전제의 유형 및 정확한 양은 마스터배치 조성물의 유형 및 본원에 제공된 지침에 따라 당업자에 의해 조정될 수 있다. 유리하게는, 플라스틱 물품은 탄산칼슘, 활석 또는 실리카로부터 선택된 하나 이상의 충전제를 포함한다.

[0345] 본 발명의 목적은 폴리에스테르 기반 매트릭스가 다량의 생물학적 개체를 포함하는 마스터배치와 혼합되어 생물학적 개체가 정확하게 첨가되고 균질하게 분포된 플라스틱 물품을 실현하는 방법을 제공하는 것이다.

[0346] 본 발명에 따르면, 혼합 단계 (a) 및 혼합물을 적합한 고체 형태로 임의로 컨디셔닝하는 단계 후, 제조된 플라스틱 조성물은 (b) 플라스틱 물품으로 성형된다.

[0347] 특정 실시양태에서, 단계 (b)는 높은 용점을 갖는, 즉 140℃ 초과 용점을 갖는 폴리에스테르를 사용하여 수행한다. 예를 들면, 단계 (b)는 PLA를 사용하여 수행된다.

[0348] 유리하게는, 단계 (b)는 폴리에스테르 기반 매트릭스의 폴리에스테르 및 제1 중합체가 부분적으로 또는 완전히 용융된 상태에 있는 온도에서 구현된다. 예를 들어, 단계 (b)는 중합체의 성질에 따라 40℃ 이상, 특히 45℃, 55℃, 60℃, 70℃, 80℃, 90℃, 100℃ 또는 심지어 150℃ 이상의 온도에서 수행될 수 있다. 전형적으로, 이 온도는 300℃를 초과하지 않는다. 보다 특히, 상기 온도는 250℃를 초과하지 않는다. 보다 더 특히, 상기 온도는 200℃를 초과하지 않는다. 단계 (b)의 온도는 마스터배치 및 폴리에스테르 기반 매트릭스의 유형, 및/또는 의도하는 플라스틱 물품의 종류에 따라 당업자에 의해 조정될 수 있다. 특히, 상기 온도는 폴리에스테르 기반 매트릭스의 폴리에스테르 및 제1 중합체의 용점 또는 용융 온도에 따라 선택된다.

[0349] 특정 실시양태에서, 단계 (b)는 폴리에스테르 기반 매트릭스의 폴리에스테르의 용점에서 수행된다. 이어서, 폴리에스테르는 부분적으로 또는 완전히 용융된 상태로 있다. 또 다른 실시양태에서, 단계 (b)는 상기 폴리에스테르의 유리 전이 온도(Tg)와 용점 사이의 온도에서 수행된다. 또 다른 특정 실시양태에서, 단계 (b)는 상기 폴리에스테르의 용점보다 높은 온도에서 수행된다.

- [0350] 전형적으로, 상기 단계 (b)는 압출, 압출-배합, 압출 취입-성형, 취입 필름 압출, 캐스트 필름 압출, 캘린더링 및 열성형, 사출성형, 압축성형, 압출-팽윤, 회전식 성형, 아이어닝(ironing), 코팅, 증화, 팽창, 인발성형, 압축-과립화 또는 3D 프린팅에 의해 수행될 수 있다. 이러한 작업은 당업자에게 익히 공지되어 있으며, 의도하는 플라스틱 물품의 종류에 따라 공정 조건(예를 들어, 온도, 체류 시간 등)을 용이하게 조정할 수 있다. 일례로서, 취입 필름 압출은 플라스틱 필름의 제조에 특히 적합하다. 또 다른 예로서, 캐스트 필름 압출은 플라스틱 시트의 제조에 특히 적합하고, 사출-성형, 열성형, 취입-성형, 회전성형 또는 3D 프린팅은 강성 플라스틱 물품의 제조에 특히 적합하다.
- [0351] 특정 실시양태에서, 단계 (b)는 분말 형태 또는 과립화된 형태, 바람직하게는 과립화된 형태의 고체 마스터배치를 사용하여 구현된다.
- [0352] 특정 실시양태에서, 플라스틱 물품의 총 중량을 기준으로 하여, 0.5 내지 30 중량%의 마스터배치, 바람직하게는 20 중량% 미만, 보다 바람직하게는 15 중량% 미만, 보다 더 바람직하게는 10 중량% 미만의 마스터배치를 폴리에스테르 기반 매트릭스에 가한다. 특정 실시양태에서, 약 5 중량%의 마스터배치를 폴리에스테르 기반 매트릭스 내에 도입한다.
- [0353] 또 다른 특정 실시양태에서, 1 중량% 내지 5 중량%의 마스터배치는 부분적으로 또는 완전히 용융된 상태에 있는 95 중량% 내지 99 중량%의 폴리에스테르 기반 매트릭스와 혼입 및/또는 혼합한다.
- [0354] 또 다른 특정 실시양태에서, 본 발명은, 적어도 PLA를 포함하는 플라스틱 물품의 제조방법으로서,
- [0355] a) PLA-분해 생물학적 개체 및 PCL을 포함하는 마스터배치를
- [0356] (i) PCL을 가열하는 단계; 및
- [0357] (ii) PCL을 가열하는 동안, 마스터배치의 총 중량을 기준으로 하여, 5 중량% 내지 50 중량%의 PLA-분해 생물학적 개체를 도입하는 단계
- [0358] 에 의해 제조하는 단계; 및
- [0359] (b) 플라스틱 물품을 제조하는 동안 PLA 기반 매트릭스 중에 마스터배치를 도입하는 단계
- [0360] 를 포함하고,
- [0361] 단계 a)는 PCL이 부분적으로 또는 완전히 용융된 상태에 있는 온도에서, 바람직하게는 65℃ 초과에서, 보다 바람직하게는 약 70℃에서 수행되고, 생물학적 개체는 단계(ii) 동안 액체 조성물의 형태로 도입되고, 단계 b)는 PCL 및 PLA가 모두 부분적으로 또는 완전히 용융된 상태에 있는 온도에서, 바람직하게는 120℃ 초과에서, 보다 바람직하게는 약 155℃에서 수행되는, 방법에 관한 것이다.
- [0362] **직접 제조**
- [0363] 또 다른 실시양태에서, 생물학적 개체의 액체 조성물은 플라스틱 물품을 구성하는 중합체(들)에 직접 도입된다.
- [0364] 또한, 본 발명의 목적은, 상술한 바와 같은 플라스틱 물품의 제조방법으로서,
- [0365] - 폴리에스테르-분해 활성을 갖는 생물학적 개체 11 중량% 미만, 특히 0.1 중량% 내지 10 중량%를 적어도 상기 폴리에스테르와 혼합하는 단계 (a), 및
- [0366] - 단계 (a)의 상기 혼합물을 플라스틱 물품으로 성형하는 단계 (b)
- [0367] 를 포함하고, 생물학적 개체가 다당류 담체를 포함하는 액체 조성물의 형태로 단계 a) 동안 혼합되는, 방법을 제공하는 것이다.
- [0368] 특정 실시양태에서, 상기 방법은, 단계 (b) 전에, 적어도 하나의 첨가제 및/또는 적어도 제2 폴리에스테르 및/또는 천연 중합체를 폴리에스테르 및 생물학적 개체와 혼합하는 단계를 추가로 포함한다. 대안으로, 이러한 첨가제 및/또는 폴리에스테르 및/또는 천연 중합체는 단계 (a)에서 폴리에스테르 및 생물학적 개체와 혼합될 수 있다.
- [0369] 특정 실시양태에서, 단계 (a)에서 사용되는 폴리에스테르는 과립화된 형태이다. 또 다른 실시양태에서, 폴리에스테르는 분말 형태이다. 이러한 목적으로, 폴리에스테르는 혼합 단계 (a) 전에 기계적으로 전처리되어 이러한 분말 형태로 될 수 있다. 특히, 폴리에스테르는 분쇄될 수 있다.

- [0370] 혼합 단계 (a)는 폴리에스테르가 부분적으로 또는 완전히 용융된 상태에 있는 온도에서 수행된다. 혼합 단계 (a)는 폴리에스테르의 성질에 따라 40℃ 이상, 특히 45℃, 55℃, 60℃, 70℃, 80℃, 90℃, 100℃, 또는 심지어 150℃ 이상에서 수행될 수 있다. 전형적으로, 이 온도는 300℃를 초과하지 않는다. 보다 특히, 상기 온도는 250℃를 초과하지 않는다. 혼합 단계의 온도는 폴리에스테르의 유형, 및/또는 플라스틱 물품의 제조에 사용되는 생물학적 개체에 따라 당업자에 의해 조정될 수 있다. 특히, 온도는 폴리에스테르의 용점 또는 용융 온도에 따라 선택된다. 특정 실시양태에서, 혼합 단계 (a)는 플라스틱 물품의 폴리에스테르의 용점에서 수행된다. 이어서, 상기 폴리에스테르는 부분적으로 또는 완전히 용융된 상태에 있다. 또 다른 실시양태에서, 혼합 단계 (a)는 상기 폴리에스테르의 유리 전이 온도 초과 온도, 특히 상기 폴리에스테르의 유리 전이 온도(Tg)와 용융 온도 사이에서 수행된다. 또 다른 특정 실시양태에서, 혼합 단계 (a)는 상기 폴리에스테르의 용융 온도 초과 온도에서 수행된다.
- [0371] 특정 실시양태에서, 플라스틱 조성물은 폴리에스테르가 용융되고 생물학적 개체와 혼합되는 "배합"이라고 불리는 공정, 일반적으로 압출-과립화 공정에 의해 단계 a)로부터 제조될 수 있다. 배합은 최종 화합물에서 균일성, 균질성 및 분산을 보장하기 위해 가열 공정 동안 혼합 및 블렌딩 기술을 결합시킨다. 배합은 당업자에게 공지된 기술이다. 이러한 배합 공정은 압출기, 예컨대 단축 압출기, 동시회전 또는 역회전 설계의 다축 압출기, 분산 혼련기, 왕복 단축 압출기(공동 혼련기)로 수행될 수 있다.
- [0372] 바람직하게는, 혼합 단계 (a)는 압출기로 수행될 수 있으며, 여기서 폴리에스테르는 가열되고 용융되어 생물학적 개체와 혼합된다. 폴리에스테르는 압출기에서 분말 형태 또는 과립화된 형태로, 바람직하게는 과립화된 형태로 도입될 수 있다.
- [0373] 특정 양태에 따르면, 혼합 단계 (a)는 생물학적 개체를 PCL, PBSA, PBAT와 같이 낮은 용점(140℃ 미만, 바람직하게는 120℃ 미만)을 갖는 제1 중합체에 도입하는 제1 단계; 및 PLA와 같이 높은 용점을 갖는 제2 폴리에스테르를 포함하는 폴리에스테르 기반 매트릭스를 제1 단계에서 제조된 혼합물에 가하는 제2 단계를 포함한다. 예를 들면, 상기 액체 조성물을 약 70℃로 가열되어 부분적으로 용융된 상태에 있는 PCL에 가한다. 이어서, 약 150℃로 가열되어 부분적으로 용융된 상태에 있는 PLA를 상기 혼합물에 직접 가한다.
- [0374] 바람직한 실시양태에서, 단계 (a)의 플라스틱 조성물의 제조에 사용된 압출기는 다축 압출기, 바람직하게는 이축 압출기, 보다 바람직하게는 동시-회전식 이축 압출기이다. 특정 실시양태에서, 압출기는 스크류 뒤에 정적 혼합기를 추가로 포함한다. 또 다른 실시양태에서, 구멍이 뚫린 다이를 갖는 압출기가 사용된다.
- [0375] 바람직한 실시양태에서, 압출기에서 혼합물의 체류 시간은 5초 내지 3분으로 구성되며, 바람직하게는 2분 미만이다. 플라스틱 조성물이 120℃ 미만의 용융 온도를 갖는 폴리에스테르를 포함하는 경우, 압출기에서 혼합물의 체류 시간은 바람직하게는 5분 미만이다.
- [0376] 당업자는 폴리에스테르, 생물학적 개체 및 의도하는 플라스틱 조성물의 유형에 맞춰 압출기의 특성(예를 들어, 스크류(들)의 길이 및 직경, 스크류 프로파일, 탈기 구역 등) 및 체류 시간을 쉽게 조정할 것이다.
- [0377] 상기 개시한 바와 같이, 생물학적 개체는 바람직하게는 상술한 액체 조성물의 형태로 압출기 내에 도입된다.
- [0378] 특히, 이러한 압출기는 주 호퍼 및 여러 개의 연속 가열 구역을 포함할 수 있으며, 상기 구역들의 온도는 독립적으로 제어 및 조절될 수 있으며, 공정 동안 추가 성분이 상이한 시간에 첨가될 수 있다. 물과 같은 휘발성 생성물을 제거하기 위해 압출 동안 진공 및 자연 탈기 구역이 필요하다.
- [0379] 액체 형태의 생물학적 개체는 펌프를 사용하여 도입된다. 특정 실시양태에서, 생물학적 개체는 혼합 단계의 말기 단계(즉, 마지막 가열 영역에서) 도입되며, 보다 특히 폴리에스테르가 부분적으로 또는 완전히 용융된 상태일 때 도입된다. 따라서, 승온에 대한 노출이 감소된다. 바람직하게는, 압출기에서 생물학적 개체의 체류 시간은 폴리에스테르의 체류 시간의 절반 이하이다. 또 다른 특정 실시양태에서, 상기 액체 조성물은 압출기에서 폴리에스테르 전에 도입된다. 따라서, 조성물과 폴리에스테르 사이의 접촉이 증가된다.
- [0380] 특정 실시양태에 따르면, 혼합 단계 (a)는 2개의 압출기, 즉 주 압출기 및 이러한 주 압출기에 연결된 제2 압출기로 수행되며, 생물학적 개체는 제2 압출기에서 140℃ 미만의 용점을 갖는 제1 폴리에스테르와 혼합하고, 폴리에스테르 기반 매트릭스가 이미 부분적으로 또는 완전히 용융된 상태에 있는 구역에서 주 압출기에 도입되며, 이러한 폴리에스테르 기반 매트릭스는 적어도 생물학적 개체에 의해 분해될 폴리에스테르 및 궁극적으로 가소화된 전분으로부터 선택된 천연 중합체를 포함한다. 특정 실시양태에 따르면, 주 압출기는 단축 압출기 또는 다축 압출기로부터 선택되고, 제2 압출기는 단축 압출기, 다축 압출기 또는 측면 공급기로부터 선택된다.

- [0381] 본 발명에 따르면, 혼합 단계 (a) 후에, 혼합물은 임의의 적합한 고체 형태로 컨디셔닝될 수 있다. 이와 관련하여, 바람직한 실시양태에서, 단계 (a)로부터 공급된 혼합물은 다이를 통해 로드로 성형된다. 이어서, 로드를 냉각시키고 임의로 건조시킨 다음, 플라스틱 조성물의 과립 형태로 절단한다. 추가의 실시양태에서, 상기 플라스틱 조성물의 과립은 상기 플라스틱 조성물의 분말을 제조하기 위해 분쇄 또는 미분화될 수 있다.
- [0382] 본 발명에 따르면, 혼합 단계 a) 및 혼합물을 적합한 고체 형태로 임의로 컨디셔닝하는 단계 후, 제조된 플라스틱 조성물은 (b) 플라스틱 물품으로 성형된다.
- [0383] 유리하게는, 단계 (b)는 플라스틱 조성물의 폴리에스테르가 부분적으로 또는 완전히 용융된 상태에 있는 온도에서 구현된다. 예를 들면, 단계 (b)는 플라스틱 조성물 중의 폴리에스테르의 성질에 따라 40℃ 이상, 특히 45℃, 55℃, 60℃, 70℃, 80℃, 90℃, 100℃, 또는 심지어 150℃ 이상에서 수행될 수 있다. 전형적으로, 이 온도는 300℃를 초과하지 않는다. 보다 특히, 상기 온도는 250℃를 초과하지 않는다. 단계 (b)의 온도는 플라스틱 조성물 및 이에 포함된 폴리에스테르의 유형, 및/또는 의도하는 플라스틱 물품의 종류에 따라 당업자에 의해 조정될 수 있다. 특히, 온도는 단계 (a)로부터 제조된 플라스틱 조성물의 폴리에스테르의 용점 또는 용융 온도에 따라 선택된다.
- [0384] 특정 실시양태에서, 단계 (b)는 플라스틱 조성물의 폴리에스테르의 용점에서 수행된다. 이후, 폴리에스테르는 부분적으로 또는 완전히 용융된 상태에 있다. 또 다른 실시양태에서, 단계 (b)는 상기 폴리에스테르의 유리 전이 온도(Tg)와 용점 사이의 온도에서 수행된다. 또 다른 특정 실시양태에서, 단계 (b)는 상기 폴리에스테르의 용점 초과 온도에서 수행된다.
- [0385] 전형적으로, 상기 단계 (b)는 압출, 압출-배합, 압출 취입-성형, 취입 필름 압출, 캐스트 필름 압출, 캘린더링 및 열성형, 사출성형, 압축 성형, 압출-팽윤, 회전식 성형, 아이어닝, 코팅, 층화, 팽창, 인발성형, 압축-과립화 또는 3D 프린팅에 의해 수행될 수 있다. 이러한 작업은 당업자에게 잘 공지되어 있으며, 의도하는 플라스틱 물품의 종류에 따라 공정 조건(예를 들어, 온도, 체류 시간 등)을 용이하게 조정할 수 있다. 일례로서, 취입 필름 압출은 플라스틱 필름의 제조에 특히 적합하다. 또 다른 예로서, 캐스트 필름 압출은 플라스틱 시트의 제조에 특히 적합하고, 사출-성형, 열성형, 취입-성형, 회전성형 또는 3D 프린팅은 강성 플라스틱 물품의 제조에 특히 적합하다.
- [0386] 바람직한 실시양태에서, 단계 (b)는 분말 형태 또는 과립화된 형태, 바람직하게는 과립화된 형태의 고체 마스터 배치를 사용하여 구현된다.
- [0387] 플라스틱 물품은, 플라스틱 물품의 총 중량을 기준으로 하여, 0.1 중량% 내지 10 중량%의 액체 조성물 형태의 생물학적 개체를 포함한다. 바람직하게는, 생물학적 개체의 액체 조성물은 플라스틱 물품의 0.1 % 내지 5 %, 보다 바람직하게는 0.1 % 내지 3 %를 나타낸다.
- [0388] 또 다른 실시양태에 따르면, 액체 조성물 형태의 생물학적 개체는 이러한 플라스틱 물품을 성형하는 단계 (b)에 직접 도입된다.
- [0389] 특정 실시양태에서, 본 발명은, 플라스틱 조성물의 제조방법으로서:
- [0390] - 플라스틱 조성물의 총 중량을 기준으로 하여 0.1 중량% 내지 10 중량%의 PLA-분해 활성을 갖는 프로테아제를 PLA와 혼합하는 단계 (a), 및
- [0391] - 단계 (a)의 상기 혼합물을 플라스틱 물품으로 성형하는 단계 (b)
- [0392] 를 포함하고, 혼합 단계 (a)가 바람직하게는 150 내지 180℃의 온도에서 및/또는 압출기, 바람직하게는 이축 압출기, 보다 바람직하게는 공-회전식 이축 압출기에서 수행되는, 방법에 관한 것이다.
- [0393] 본 발명의 추가 목적은 본 발명의 액체 조성물을 제1 중합체에 도입하여 혼합물을 수득하는 단계 및 상기 혼합물을 제1 중합체와 상이한 제2 중합체에 도입하는 단계를 순차적으로 포함하는 생물학적 개체를 함유하는 플라스틱 물품의 제조 방법으로서, 제1 중합체는 140 °C 미만의 용점을 갖고 제2 중합체는 140 °C 초과 용점을 갖는, 방법을 제공하는 것이다.
- [0394] 보다 일반적으로, 플라스틱 물품은 당업자에게 공지된 임의의 기술에 의해 제조될 수 있다.
- [0395] 본 발명의 또 다른 목적은, 적어도 하나의 폴리에스테르 및 상기 폴리에스테르-분해 생물학적 개체를 포함하는 플라스틱 물품에서 생물학적 개체의 분산 균질성을 증가시키는 방법으로서, 상기 방법은 이러한 플라스틱 물품

의 제조 공정 동안 액체 조성물 형태의 생물학적 개체를 도입하는 단계를 포함하는, 방법을 제공하는 것이다.

실시예

실시예 1 - PCL 및 PLA를 포함하는 본 발명의 필름을 제조하기 위한, 생물학적 개체를 포함하는 액체 조성물의 용도, 및 본 발명의 필름의 생분해성 평가.

1.1 - 생물학적 개체를 포함하는 액체 조성물의 제조

액체 형태(액체 조성물 및 물의 총 중량을 기준으로 하여, 50 중량% 초과와 폴리에틸렌 함유)로 판매되는 상업적 프로테아제인 Savinase® 16L(Novozymes)을 사용하여 다양한 액체 조성물들을 제조하였다. 이러한 효소는 폴리락트산을 분해하는 능력으로 알려져 있다(Degradation of Polylactide by commercial proteases; Y.Oda, A. Yonetsu, T. Urakami and K. Tonomura; 2000).

액체 조성물 A(LC-A)는 CaCl₂ 5mM을 사용하여 3.5Kd 멤브레인 상에서 상업적 Savinase® 16L의 한외여과 및 정용여과(정용여과 계수 약 50)에 의해 수득되었다. 이러한 공정은 상업적인 Savinase®에 포함된 폴리에틸렌을 제거할 수 있게 한다. 액체 조성물 A에 담체가 첨가되지 않았으므로, 이러한 조성물로 제조된 필름은 음성 대조군에 해당한다.

액체 조성물 B 및 C(LC-B 및 LC-C)는 CaCl₂ 5mM을 사용하여 3.5Kd 멤브레인 상에서 한외여과 및 정용여과(정용여과 계수 약 50)에 의해 상업적 액체 형태의 Savinase®로부터 수득되었다. 말토덱스트린(Maldex-TEREOS) 및 아라비아 검(INSTANT GUM AA - NEXIRA)의 보호 효과를 비교하기 위해, 이들 두 가지 담체를 각각, 액체 조성물의 총 중량을 기준으로 하여, 약 23 중량%의 동일한 백분율로 여과액에서 분말 형태로 첨가하였다. 다양한 액체 조성물들에 대한 설명은 표 1에 요약되어 있다.

[표 1]

본 발명의 물품(LC-B 및 LC-C) 및 음성 대조군 (LC-A)을 제조하는 데 사용되는 액체 조성물의 설명

	LC-A 담체 비함유 (음성 대조군)	LC-B (말토덱스트린)	LC-C (아라비아 검)
담체	0.0%	23.2%	23.1%
생물학적 개체	31.4%	23.3%	23.3%
수성 용매(물)	67.0%	52.3%	52.1%
기타(폴리에틸렌, 염)	1.6%	1.2%	1.5%
총	100%	100%	100%

%는, 최종 액체 조성물의 총 중량을 기준으로 하여, 중량 기준으로 주어진다.

1.2 - 1.1의 조성물을 사용한 마스터배치의 제조

마스터배치 조성물은 폴리카프로락톤(PCL) 중합체의 펠렛(Capa™ 6500, 제조사: Perstorp) 및 실시예 1.1에 기재된 본 발명의 조성물로부터 제조되었다. 상기 마스터배치의 효소 활성이 추가로 결정되었다.

배합기 또는 동시회전 이축 압출기가 사용되었다(Leistritz ZSE 18MAXX). 이 배합기는 9개의 연속 가열 구역(Z1 내지 Z9)을 포함하며, 상기 구역들의 온도는 독립적으로 제어 및 조절될 수 있다. 추가 구역 Z10이 구역 Z9 뒤에 존재하여, 역시 가열된 부품인 이축-스크류의 헤드(Z10)에 해당한다. 본 발명의 액체 조성물을 용융 중합체와 효율적으로 혼합하기 위해 적합한 스크류 프로파일을 사용하였다. 각각의 압출된 마스터배치에 사용된 파라미터는 표 2에 요약되어 있다.

[0408] 용융된 중합체는 3.5mm의 하나의 구멍을 갖는 다이 플레이트를 포함하는 스크류 Z10에 도달하고, 물과 분쇄된 얼음의 혼합물로 채워진 2m 길이의 냉수조에 즉시 함침되었다. 제조된 압출물을 < 3mm 고체 펠렛으로 과립화하였다.

[0409] 이 실험에 따르면, 80 중량%의 PCL이 20 중량%의 액체 조성물과 함께 압출되었다.

[0410] [표 2]

[0411] 배합 공정의 온도 프로파일 및 공정 파라미터

마스터배치 조성물		온도 프로파일 (°C) Z1 내지 Z10	중합체		액체 조성물		스크류 속도 (rpm)
			도입 구역	유량 (kg/h)	도입 구역	유량 (kg/h)	
MB1 (음성 대조군)	PCL/ LC-A (80/20)	70-70-70-70- 70-65-65-65- 65-65	Z2	2.6	Z0	0.66	150
MB2	PCL/ LC- B (80/20)	70-70-70-70- 70-65-65-65- 65-65	Z2	2.8	Z0	0.7	175
MB3	PCL/ LC-C (80/20)	70-70-70-70- 70-65-65-65- 65-65	Z2	2.4	Z0	0.6	150

[0412]

[0413] 마스터배치에서의 효소 활성은 하기 기재된 프로토콜에 따라 결정되었다.

[0414] 50mg의 펠렛을 50mL 팔콘 튜브에서 10mL의 디클로로메탄(Sigma Aldrich, CAS 75-09-2)과 혼합하였다. 화합물이 완전히 용해될 때까지 와류(Genie2-Scientific Industrie)를 사용하여 용액을 혼합하였다. 이어서, 5 mL의 0.1M 트리스 완충제 pH 9.5를 첨가하였다. 에멀전을 생성하기 위해 각 튜브를 수동으로 흔들었다. 이어서, 유기 상 및 수성 상을 5 분 동안 10000G에서 원심분리(Heraeus Multifuge X302-Thermoscientific)에 의해 분리하였다. 수성 상을 제거하고 별도로 유지하였다. 추가의 5mL의 0.1M 트리스 완충제 pH 9.5를 유기 상에 첨가하고, 수성 상이 제거될 때까지 프로토콜을 반복하였다. 5mL의 수성 상을 모두 혼합하였다. 10mL의 수성 상에서 미량의 디클로로메탄을 제거하기 위해, 20분 동안 샘플 내에 산소를 버블링시켰다. 각각의 샘플의 프로테아제 활성은 비색 시험을 사용하여 결정되었다: 정확한 희석에서 20 μ L의 샘플을 180 μ L의 5mM pNA 용액 (N-숙신닐-Ala-Ala-Ala-p-니트로아닐라이드, Sigma Aldrich-CAS 52299-14-6)과 혼합하였다. 흡광 분광광도계 (Clariostar-BMG Labtech)를 사용하여 30 °C - 420 nm에서 광학 밀도를 측정하였다. 따라서, 활성 효소의 질량은 교정 곡선을 사용하여 결정되었다.

[0415] 화합물에서 활성 효소의 질량과 이론적 효소의 질량을 비교하여 마스터배치에서의 잔류 활성의 %를 결정할 수 있었다.

[0416] 제조된 마스터배치의 잔류 활성은 표 3에 요약되어 있다.

[0417] [표 3]

[0418] 액체 조성물을 함유하는 마스터배치의 잔류 활성

	MB1 (음성 대조군)	MB2 (말토텍스트린)	MB3 (아라비아 검)
	PCL/LC-A	PCL/LC-B	PCL/LC-C
잔류 활성 (%)	8%	32%	78%

[0419]

[0420] 액체 조성물 LC-B 및 LC-C로 제조된 마스터배치는 담체를 함유하지 않는 액체 조성물로 제조된 마스터배치(LC-A-음성 대조군)와 비교하여 더 높은 잔류 활성을 나타내며, 이는 압출 공정 동안 효소가 더 잘 보호됨을 나타낸다. 아라비아 검을 포함하는 조성물로 제조된 마스터배치는 말토텍스트린을 포함하는 조성물로 제조된 마스터배치보다 훨씬 우수한 잔류 활성을 나타낸다.

[0421] 1.3 - 본 발명의 생분해성 플라스틱 필름의 제조

[0422] 실시예 1.2의 과립화된 마스터배치 조성물을 사용하여 압출 공정을 통해 본 발명의 생분해성 폴리락트산 기반 플라스틱 물품을 제조하였다. 상기 플라스틱 물품의 생분해성을 추가로 시험하였다.

[0423] PLA 기반 매트릭스의 제조

[0424] PLA 기반 매트릭스는 실시예 1.2에 기재된 이축 압출기를 사용하여 압출되었다. 이 매트릭스의 조성은 42.3 중량%의 PLA 4043D(제조사: NatureWorks), 51.7 중량%의 PBAT PBE006(제조사: NaturePlast) 및 6 중량%의 CaCO₃(제조사: OMYA)이다.

[0425] 모든 재료는 압출 전에 건조되었다. PLA 및 PBAT를 데시케이터에서 각각 60℃ 및 40℃에서 약 16 시간 동안 건조시켰다. 탄산칼슘은 40℃ - 40 mb에서 16 시간 동안 진공 오븐을 사용하였다.

[0426] 압출기의 10개 구역에서 온도를 185℃로 설정하였다. 스크류 속도는 175 rpm이고, 총 입력 질량 유량은 약 7 kg/h이었다. CaCO₃를 중량 측정 공급기를 사용하여 용융된 중합체에 구역 7에서 도입하여 매트릭스를 수득하였다. 제조된 압출물을 펠렛화 전에 냉수조에서 냉각시켰다.

[0427] 마스터배치

[0428] 실시예 1.2에 기재된 마스터배치 MB1-MB2-MB3은 본 발명의 플라스틱 필름을 제조하는 데 사용된다.

[0429] 필름 취입성형 단계

[0430] 필름 취입성형 압출 전에, 마스터배치 및 PLA 기반 매트릭스를 데시케이터에서 50℃에서 40시간 동안 건조시켰다. 표 4에 따르는 마스터배치 중의 이론적 효소 질량을 기준으로 하여, 모든 필름에 동일한 양의 효소를 도입하기 위해 블렌드를 제조하였다:

[0431] [표 4]

[0432] 본 발명의 필름의 조성

본 발명의 필름	매트릭스	MB1 (음성 대조군) PCL/LC-A	MB2 PCL/LC-B	MB3 PCL/LC-C
필름 A	97%	3%	-	-
필름 B	95%	-	5%	-
필름 C	95%	-	-	5%

[0433]

[0434] 20 mm 30 L/D 압출기 타입 LBE20-30/C를 갖는 LabTech 콤팩트 필름 취입성형 라인 타입 LF-250을 사용하여 필름을 제조하였다. 스크류 속도는 50 rpm이었다. 설정 온도는 표 5에 상세하게 기재되어 있다.

[0435] [표 5]

[0436] 압출기 및 다이 온도 설정

구역	Z1	Z2	Z3	Z4	다이 #1	다이 #2
T°C	150°C	150°C	150°C	150°C	155°C	155°C

[0437]

[0438] 1.4 - 생분해성 시험

[0439] 하기 프로토콜에 따라 실시예 1.3에서 제조된 플라스틱 필름을 사용하여 생분해성 시험을 수행하였다.

[0440] 각각의 필름 100mg을 계량하고, 50mL의 0.1M 트리스 완충제 pH 8을 함유하는 플라스틱 병에 도입하였다. 해중합은 28°C, 150 rpm에서 Infors HT Multitron Pro 배양 진탕기에서 각 샘플을 배양함으로써 개시되었다. 1 mL의 완충액 분취액을 정기적으로 샘플링하고 0.22 µm 시린지 필터로 여과하고, 샘플을 Aminex HPX-87H 컬럼을 갖는 고성능 액체 크로마토 그래피(HPLC)로 분석하여 락트산(LA) 및 락트산 이량체의 유리를 모니터링하였다. 사용된 크로마토그래피 시스템은 펌프 모듈, 오토샘플러, 50°C에서 온도조절된 컬럼 오븐, 및 220nm에서의 UV 검출기를 포함하는 Ultimate 3000 UHPLC 시스템(Thermo Fisher Scientific, Inc., 미국 매사추세츠 주 월섬 소재)이었다. 용출제는 5mM H₂SO₄이었다. 주입은 20 µL의 샘플이었다. LA는 상업적 LA로부터 제조된 표준 곡선에 따라 측정되었다.

[0441] 플라스틱 필름의 가수분해는 LA 및 LA의 이량체를 기준으로 하여 계산되었다. 분해%은 필름에서 PLA의 %와 관련하여 계산된다.

[0442] 2일 후 본 발명의 필름의 해중합 결과를 표 6에 나타낸다.

[0443] [표 6]

[0444] 본 발명의 필름(B 및 C) 및 음성 대조군의 해중합 비교

	2 일 후 해중합율
MB1 (PCL/LC-A)을 포함하는 필름 A (음성 대조군)	0.002 %
MB2 (PCL/LC-B - 말토덱스트린)을 포함하는 필름 B	9.6 %
MB3 (PCL/LC-C- 아라비아 검)을 포함하는 필름 C	11.6 %

[0445]

[0446] 본 발명의 필름(MB2/LC-B 및 MB3/LC-C)은 담체가 없는 액체 조성물로 제조된 대조군 필름(MB1/LC-A- 음성 대조군)에 비해 더 높은 잔류 활성으로 인해 더 높은 해중합율을 나타낸다. 이러한 결과는 담체를 포함하는 액체 조성물의 사용이 압출 공정 동안 효소의 더 높은 보호를 초래한다는 것을 확인시켜 준다. 아라비아 검을 포함하는 조성물로 제조된 필름은 말토덱스트린을 포함하는 조성물로 제조된 필름보다 훨씬 더 우수한 분해성을 나타낸다.

[0447] 실시예 2 - 액체 조성물의 제조, 본 발명의 필름의 제조를 위한 이러한 조성물의 용도, 및 이러한 필름의 기계적 특성 및 분해 특성의 평가.

[0448] 2.1 - 생물학적 개체를 포함하는 조성물의 제조

[0449] 액체 조성물 LC는 상업적 프로테아제인 Savinase® 16L(Novozymes)로부터 제조되었다. 3.5Kd 멤브레인 상에서 CaCl₂ 5 mM을 사용하여 상업적인 Savinase® 16L의 한외여과 및 정용여과(정용여과 계수 약 100)에 의해 농축된

액체 조성물을 수득하고 상업적인 용액에 존재하는 폴리올을 제거함으로써 LC를 수득하였다. 이어서, 액체 조성물의 총 중량을 기준으로 하여 약 23 %의 아라비아 검(INSTANT GUM AA - NEXIRA)을 LC로 표기되는 액체 조성물 중 담체로서 첨가하였다.

[0450] 상업용 프로테아제인 Savinase® 16L 및 상기 프로토콜 세트를 사용하여 동일한 프로토콜에 따라 고체 조성물을 제조하였다. 수득된 액체 조성물을 농축한 후, 동결 건조에 의해 건조시켜 SC라 불리는 고체 조성물을 수득하였다.

[0451] 다양한 조성의 비교는 표 7에 요약되어 있다.

[0452] [표 7]

[0453] 액체 및 고체 조성물

효소 조성물	액체 조성물 (LC)	고체 조성물 (SC)
수성 용매(물)	51.3 %	0.5%
담체 (아라비아 검)	23.3 %	15.7%
생물학적 개체	23.0%	33%
폴리올(글리세롤, 프로필렌 글리콜) 및 기타 첨가제를 포함하는 기타 성분	2.4%	50.8%

%는, 최종 액체 조성물의 총 중량을 기준으로 하여, 중량 기준으로 주어진다.

[0454]

[0455] 2.2 - 마스터배치의 제조

[0456] 마스터배치는 실시예 1.2와 동일한 배합기를 사용하여 폴리카프로락톤 중합체의 펠렛(PCL-Capa™ 6500, 제조사: Perstorp) 및 2.1의 액체 또는 고체 조성물로 제조되었다.

[0457] 보다 구체적으로, PCL 및 실시예 2.1로부터의 액체 효소 조성물 LC를 포함하는 마스터배치를 제조하였다. PCL 및 LC는 가열되지 않은 구역인 공급 구역에서 압출기에 별도로 도입되었다. 공급을 위해, 중량 측정 공급기가 중합체에 사용되고 연동 펌프가 액체 조성물에 사용되었다. 수득된 마스터배치를 MB-L이라고 했다.

[0458] 병행해서, PCL 및 실시예 2.1의 고체 효소 조성물 SC를 포함하는 마스터배치를 제조하였다. 고형분을 분말 형태로 투여하기에 적합한 중량 측정 공급기를 사용하여 구역 7에 SC를 도입하였다. 수득된 마스터배치를 MB-S로 표기하였다.

[0459] 마스터배치 압출에 사용된 파라미터는 표 8 및 표 9에 상세히 기재되어 있다. 상응하는 조성물을 중합체와 효율적으로 혼합하기 위해 적합한 스크류 프로파일을 사용하였다.

[0460] [표 8]

[0461] 압출기 온도 설정

	구역	Z1	Z2	Z3	Z4	Z5	Z6	Z7	Z8	Z9	Z10 (다이)
MB-L	온도	70°C	70°C	70°C	70°C	70°C	65°C	65°C	65°C	65°C	65°C
MB-S	온도	70°C	70°C	70°C	70°C	70°C	70°C	70°C	70°C	70°C	70°C

[0462]

[0463] [표 9]

[0464] 마스터배치에 사용되는 압출 파라미터

	조성	스크류 속도 (rpm)	총 입력 유량 (kg/h)
MB-L	72% Capa™ 6500 + 28% LC	150	3
MB-S	70% Capa™ 6500 + 30% SC	150	3.5

[0465]

[0466] 용융된 중합체는 3.5mm의 하나의 구멍을 갖는 다이 플레이트를 포함하는 스크류 Z10에 도달하고, 물과 분쇄된 얼음의 혼합물로 채워진 2m 길이의 냉수조에 즉시 함침되었다. 제조된 압출물을 < 3mm 고체 펠렛으로 과립화하였다.

[0467] 2.3 - 본 발명의 필름의 제조

[0468] A- PLA 기반 매트릭스의 제조

[0469] 세 가지 상이한 매트릭스가 필름 제조에 사용되었다: BASF의 두 가지 상업용 배합물 ecovio® F2332 및 ecovio® F2223, 및 매트릭스 1로 불리는 홈 배합 매트릭스.

[0470] 매트릭스 1은 12개의 구역 Z1 내지 Z12를 포함하는 이축 압출기 CLEXTRAL EV25HT를 사용하여 제조되었으며, 상기 구역들의 온도는 독립적으로 제어 및 조절된다. 상기 배합물은 트리부틸 아세틸 시트레이트 10중량%를 함유하는 예비-가소화 PLA(CITROFOL® BII, 제조사: Jungbunzlauer) 33 %, BASF에 의해 공급되는 PBAT Ecoflex C1200 32 %, 열가소성 전분(이러한 전분은 Roquette에 의해 공급되는 표준 옥수수 전분 171111이다) 30 % 및 OMYA로부터의 탄산칼슘 5 %로 구성된다. 전분은 구역 1에 도입되고 중합체는 구역 6에 도입되며, 여기서 구역은 표 10에 따라 가열된다. 이 화합물은 매트릭스 1로 표시된다.

[0471] [표 10]

[0472] 압출기 온도 설정

	구역	Z1	Z2	Z3	Z4	Z5	Z6	Z7	Z8	Z9	Z10	Z11	Z12
매트릭스 1	온도	50° C	70° C	70° C	80° C	90° C	150° C	150 °C	150° C	150° C	150° C	150 °C	150 °C

[0473]

[0474] B- 액체 조성물(MB-L)을 사용한 본 발명의 필름의 제조

[0475] 필름 취입성형을 위해, 20 mm 30 L/D 압출기 타입 LBE20-30/C를 갖는 LabTech 콤팩트 필름 취입성형 라인 타입 LF-250을 사용하였다. 사용된 스크류 속도는 60 rpm이었다. 17μm를 목적으로 하는 필름의 취입비는 약 5이었다.

[0476] 필름 취입성형 전에, MB-L(실시예 2.2) 및 다양한 PLA 기반 매트릭스를 50°C에서 40시간 동안 데시케이터에서 건조시켰다. 이어서, MB-L을 PLA 대 마스터배치 93/7의 중량비로 PLA 기반 매트릭스에 혼합하였다.

[0477] PLA 기반 매트릭스 ecovio® F2332 및 ecovio® F2223으로 수득된 필름을 각각 필름 1 및 필름 2로 표기했으며, 표 11은 압출에 사용된 파라미터를 보여준다.

[0478] [표 11]

[0479] 압출기 및 다이 온도 설정

필름	구역	Z1	Z2	Z3	Z4	다이 #1	다이 #2
필름 1 (ecovio® F2332)	T°C	145	150	150	150	155	155
필름 2 (ecovio® F2223)	T°C	150	151	151	153	155	157

[0480]

[0481] 매트릭스 1로 제조된 필름을 필름 3으로 지정하고, 표 12는 압출에 사용된 파라미터를 보여준다.

[0482] [표 12]

[0483] 압출기 및 다이 온도 설정

샘플	구역	Z1	Z2	Z3	Z4	다이 #1	다이 #2
필름 3 (매트릭스 1)	T°C	145	147	148	148	148	150

[0484]

[0485] C- 고체 조성물(MB-S)을 사용한 대조군 필름의 제조

[0486] PLA 기반 매트릭스 ecovio® F2332 및 ecovio® F2223 및 매트릭스 1을 사용하여 생물학적 개체의 고체 조성물을 포함하는 마스터배치로 필름을 제조하고 각각 필름 4, 필름 5 및 필름 6으로 표기하였다.

[0487] 필름 취입성형 전에, MB-S 및 PLA 기반 매트릭스를 데시케이터에서 50°C에서 40시간 동안 건조시켰다. 본 발명의 모든 필름에서 동일한 생물학적 개체 농도를 얻기 위해, PCL 및 아라비아 검 70/30 w/w 만을 포함하는 추가의 마스터배치를 혼합물 MB-S/PLA 기반 매트릭스에 가하였다.

[0488] 마지막으로, PLA 기반 매트릭스 93 중량% 및 2개의 마스터배치(MB-S 및 추가 마스터배치)의 혼합물 7 중량%를 사용하여 필름을 제조하였다.

[0489] 필름 1 및 4, 필름 2 및 5, 그리고 필름 3 및 6은 각각 동일한 조성을 갖는다. 이어서, MB-S를 PLA 기반 매트릭스에 건식 혼합하고 필름 취입성형 압출기에 도입하였다.

[0490] 표 13에 나타난 온도 프로파일을 제외하고 필름 1, 2 및 3과 동일한 방법을 사용하여 필름을 제조하였다:

[0491] [표 13]

[0492] 압출기 및 다이 온도 설정

필름	구역	Z1	Z2	Z3	Z4	다이 #1	다이 #2
필름 4, 5 및 6	T°C	135	147	147	150	152	150

[0493]

[0494] 2.4 - 본 발명의 플라스틱 필름의 기계적 특성 및 생분해성의 평가

[0495] 실시예 2.3에서의 본 발명의 필름을 다음 파라미터에 따라 분석하였다:

[0496] A. 헤이즈

[0497] 헤이즈는 NF EN 2155-9(1989년 8월)에 따라 150mm 적분 구가 장착된 분광계 UV-Visible Perkin Elmer 650S를 사용하여 결정된다. 값은 50 x 30 mm² 샘플에 대해 결정된다. 각각의 필름에서, 측정은 필름의 3 군데 상이한 부분에서 3회 반복된다.

[0498] B. 표면 조도(동적 마찰 계수)

[0499] 동적 마찰 계수(μ_D)는 두께가 0.5 mm 미만인 플라스틱 필름 또는 플라스틱 시트에 맞는 표준 NF EN ISO-8295(2004 년 12 월)에 따라 측정된다. 이는 20N 센서 용량이 장착된 Lloyd Instruments LS5 시험기를 사용하여 결정된다. 상기 장치는 제1 샘플이 배치되는 수평 시험 테이블, 가압력(1.96 N)을 생성하고 제2 샘플이 부착되는 물체, 및 물체와 시험 테이블 사이의 상대 운동을 생성하는 견인 메커니즘을 포함한다. 물체는 시험 테이블 위에서 당겨지고 움직인다(시험 속도 = 500 mm/min). 측정 값은 약 0.01 %로 정밀하다. 샘플 치수는 다음과 같다 : 80 mm x 200 mm.

[0500] 동적 마찰력 F_D 는 처음 6cm의 상대 운동의 평균 힘이다.

[0501] C. 기계적 인장 특성 및 두께

- [0502] ASTM D882-12 표준(23℃ 및 55 % RH)에 따라 50N 센서 용량이 장착된 Zwick 시험기를 사용하여 인장 기계적 특성(파단 신도, 파단 인장 응력, 영률)을 측정하였다. 두 가지 필름 방향, 즉 기계 방향과 가로 방향은 다음 파라미터를 사용하여 분석되었다:
- [0503] - 영률에 대한 그립 분리 속도 = 10mm/min
- [0504] - 다른 특성에 대한 그립 분리 속도 = 50mm/min
- [0505] - 초기 그립 분리: 100 mm,
- [0506] - 샘플 치수: 150 mm x 15 mm.
- [0507] - 평균 두께: 17 μ m
- [0508] 인장 분석에 사용된 두께는 필름 중량, 치수 및 밀도에 기초하여 결정되었다. 이러한 선택은 특히 고체 조성물이 사용될 때 필름의 표면에 입자 응집체의 존재로 인한 두께의 과대 평가를 극복하기 위해 행해졌다.
- [0509] 그림에도 불구하고, Mitutoyo 두께 게이지를 사용하여 두께를 측정하여 응집체를 함유하는 필름에 대해 관찰된 표면 조도를 입증할 수 있다.
- [0510] D. 해중합 시험
- [0511] 프로토콜은 실시예 1.4에 사용된 것과 동일하다.
- [0512] E. 결과 및 비교
- [0513] 액체 조성물로 제조된 본 발명의 필름에 대해 얻은 결과를 고체 조성물로 제조된 필름에 대해 얻은 결과와 비교하였다 : 필름 1 대 필름 4; 필름 2 대 필름 5; 및 필름 3 대 필름 6.
- [0514] - 기계적 특성
- [0515] 표 14는 필름 1, 2, 4 및 5에 대해 측정된 헤이즈 결과를 나타낸다. 본 발명의 필름 1 및 2의 헤이즈 값은 각각 4 및 5의 값보다 낮다. 헤이즈는 플라스틱 물품에 함유된 불순물(예를 들면, 제품 내에 작은 입자의 축적 또는 표면 상의 매우 작은 결함)에 의해 야기된다. 헤이즈 값이 낮을수록 물품의 선명도가 높아진다. 따라서, 액체 조성물로부터 제조된 본 발명의 필름은 대조군 필름보다 더 낮은 헤이즈를 나타내므로 생물학적 개체의 분산이 더 우수하다.
- [0516] [표 14]
- [0517] 액체 또는 고체 효소 조성물로부터 제조된 필름에 대해 결정된 헤이즈 결과

특성	단위	필름 1	필름 4	필름 2	필름 5
조성		ecovio® F2332 + MB-L	ecovio® F2332 + MB-S	ecovio® F2223 + MB-L	ecovio® F2223 + MB-S
헤이즈	%	86.6	92.4	85.5	88.1
	기초	93.3	100	97	100
	100				

- [0518]
- [0519] 표 15 및 16은 2.3에서 제조된 필름의 동적 마찰 계수, 인장 특성 및 Mitutoyo 두께 게이지에 의해 측정된 두께를 보여준다. "s"는 측정된 특성과 동일한 단위의 표준 편차에 해당한다.
- [0520] [표 15]

[0521] 필름의 동적 마찰 계수, 인장 특성 및 두께

특성	시험 방향	단위	필름 1	필름 4	필름 2	필름 5	필름 3	필름 6
조성			ecovio® F2332 + MB-L	ecovio® F2332 + MB-S	ecovio® F2223 + MB-L	ecovio® F2223 + MB-S	매트릭스 1 + MB-L	매트릭스 1 + MB-S
두께 (Mitutoyo)		μm	20	55	21	43	25	60
동적 마찰 계수	MD	N	0,352	0,376	0,266	0,357	0,241	0,287
		s	0,09	0,009	0,007	0,005	0,01	0,007
영률	MD	MPa	220	285	992	708	1020	645
		s	8	5	59	62	91	66
	TD	MPa	145	139	297	218	618	394
		s	2	6	5	10	82	14
파단 변형률	MD	%	250	210	220	120	140	33
		s	21	11	3	8	11	8
	TD	%	480	310	200	65	46	12
		s	7	6	22	9	10	2
최대 인장 강도	MD	MPa	23,9	24,1	33,5	16,1	18,1	9,5
		s	0,9	0,8	1,2	1,3	1	0,6
	TD	MPa	21,4	15,4	14,7	9,1	13	6
		s	1	0,8	1,1	0,3	1,5	0,7

[0522]

[0523] 표 16에서, MB-S로부터 제조된 필름은 기준으로 사용되며 정의된 파라미터의 100 %로 간주된다.

[0524] [표 16]

[0525] 기초 100에 대한 필름의 동적 마찰 계수 및 인장 특성

특성	시험 방향	단위	필름 1	필름 4	필름 2	필름 5	필름 3	필름 6
조성			ecovio® F2332 + MB-L	ecovio® F2332 + MB-S	ecovio® F2223 + MB-L	ecovio® F2223 + MB-S	매트릭스 1 + MB- L	매트릭스 1 + MB- S
동적 마찰 계수	MD	N	93.6	100	74.5	100	84	100
영률	MD	MPa	77	100	140	100	158	100
	TD	MPa	104	100	136	100	156	100
파단 변형률	MD	%	119	100	183	100	424	100
	TD	%	154	100	307	100	383	100
최대 인장 강도	MD	MPa	99	100	208	100	191	100
	TD	MPa	139	100	161	100	218	100

[0526]

[0527] 마찰 계수는 접촉하는 두 표면의 미끄러지는 힘과 유지하는 힘 사이의 비이다. 이 계수는 두 물질이 서로 미끄러지기 어려운 특성을 나타낸다. 이러한 어려움은 표면 조도의 경우 증가될 수 있다. 본 발명의 필름 1, 2 및 3의 동적 마찰 계수 값은 각각 더 적은 표면 조도를 나타내는 필름 4, 5 및 6보다 낮다. 이어서, 제조공정 동안 액체 조성물을 사용하면 생물학적 개체의 고체 조성물을 사용하는 경우에 비해 동적 마찰 계수가 감소되고, 이로써 표면 조도를 감소시킨다.

[0528] 이러한 특성은 또한 육안으로도 보였다: 필름 4, 5, 6은 입자 응집체로 인해 표면 상에 불규칙성을 나타낸다.

[0529] Mitutoyo 두께 게이지를 사용하여 두께를 측정하면 필름에서 응집체를 유발하는 생물학적 개체의 고체 조성물로 부터 제조된 필름에 대해 관찰된 이러한 표면 조도가 입증된다.

[0530] 본 발명의 필름에 대해 측정된 영률, 파단 변형률 및 최대 인장 강도는 대조군 필름보다 유의적으로 높다. 액체 조성물은 더 작은 입자 크기를 가지며, 이는 필름에서 입자의 미세하고 균질한 분산으로 이어지고 결과적으로 기계적 특성을 개선시킨다.

[0531] - 해중합 시험

[0532] 해중합 시험은, 표 17(ecovio® F2332로부터의 필름), 표 18(ecovio® F2223으로부터의 필름) 및 표 19(매트릭스 1로부터의 필름)에 나타난 바와 같이, 본 발명의 필름이 고체 효소 조성물로 수득된 것에 비해 유의적으로 높은 %의 해중합율을 갖는 것으로 나타났다. MB-S로부터 제조된 필름은 기준으로 사용되며 100으로 간주된다.

[0533] [표 17]

[0534] ecovio® F2332의 경우 - 16일 후 해중합 수준

		효소 조성물	해중합 수준
필름 4	ecovio® F2332 + MB-S	고체	100
필름 1	ecovio® F2332 + MB-L	액체	775

[0535]

[0536] [표 18]

[0537] ecovio® F2223의 경우 - 16일 후 해중합 수준

		효소 조성물	해중합 수준
필름 5	ecovio® F2223 + MB-S	고체	100
필름 2	ecovio® F2223 + MB-L	액체	3000

[0538]

[0539] [표 19]

[0540] 매트릭스 1의 경우 - 2일 후 해중합 수준

		효소 조성물	해중합 수준
필름 6	매트릭스 1 + MB-S	고체	100
필름 3	매트릭스 1 + MB-L	액체	776

[0541]

[0542] 2.5 - 강성 플라스틱 물품의 제조

[0543] 강성 플라스틱 물품을 생산하기 위해 사출성형기가 사용되었다: MC6 컴퓨터 컨트롤러 시스템을 갖춘 KM 50t/380 CX ClassiX 타입.

[0544] 강성 플라스틱 물품은 2 가지 유형의 폴리에스테르 기반 매트릭스 내에 실시예 2.2의 마스터배치 MB-L을 혼입함으로써 제조되었다. 매트릭스는 표 20에 나타난 특성을 갖는 두 가지 폴리락트산 중합체 등급으로부터 선택된다.

[0545] [표 20]

[0546] 강성 플라스틱 물품의 제조에 사용된 폴리에스테르 기반 매트릭스의 특성

폴리에스테르 기반 매트릭스	비중(g/cm ³)	MFI (g/10 min)	용융 온도 (°C)
PLI 003 NaturePlast	1.25	35 (190°C/2.16 kg)	155-170
PLA 4043D Ingeo Natureworks	1.24	6 (210°C/2.16 kg)	145-160

[0547]

[0548] 건식 혼합 전에, 폴리에스테르 기반 매트릭스 및 마스터배치를 데시케이터에서 50°C에서 40시간 동안 건조시켰

다. 이어서, 10 %의 MB-L이 폴리에스테르 기반 매트릭스에 첨가되었다. 비교를 위해 100 % 폴리에스테르 기반 매트릭스를 갖는 물품도 제조되었다.

[0549] 1mm 두께의 60mm x 60mm 조각을 사출성형 공정에 의해 제조하였다. 사용된 폴리에스테르 기반 매트릭스 산의 등급에 따라 파라미터를 설정하였다.

[0550] 사출성형에 대해 설정된 파라미터는 표 21에 요약되어 있다.

[0551] [표 21]

[0552] 사출에 의한 강성 물품의 제조에 사용되는 압출 파라미터

	조성	공급 구역으로부터 전면 구역까지, 배럴 구역에서 설정 온도 (°C)	사출 압력 (bar)	유지 압력 (bar)	성형 주기(s)	성형 온도 (°C)
PA1 (대조군 대 PA2)	PLI 003 NaturePlast	35/160/160/165/170	1040	1000	41.6	30
PA2	PLI 003 NaturePlast + 10% MB-L	35/160/160/165/170	1035	900	43	30
PA3 (대조군 대 PA4)	PLA 4043D Ingeo Natureworks	35/155/155/160/160	2300	800	32.6	30
PA4	PLA 4043D Ingeo Natureworks+10% MB-L	35/155/155/160/160	1900	800	32.6	30

[0553]

[0554] 배럴에서의 총 조성물 체류 시간이 측정되었으며, PA1 및 PA2의 경우 약 12분이고, PA3 및 PA4의 경우 13분이다.

[0555] 제조된 강성 물품에 대해 실시예 1.4에 기재된 프로토콜에 따라 해중합 시험을 실시하였다. 결과를 표 22에 나타내었으며, PA1 및 PA3은 기준으로 사용되며 100으로 간주된다. 이들은 본 발명의 조성물의 사용이 생분해성 강성 플라스틱 물품을 제조할 수 있음을 입증한다.

[0556] [표 22]

[0557] 사출성형 플라스틱 물품에 대한 해중합 시험

샘플	10 일째 해중합 수준
PA1 (대조군)	100
PA2	1500

[0558]

[0559] [표 23]

[0560] 사출성형 플라스틱 물품에 대한 해중합 시험

샘플	10 일째 해중합 수준
PA3(대조군)	100
PA4	4267

[0561]

[0562] 실시예 3 - 액체 조성물을 사용한 마스터배치의 제조, 본 발명의 PLA 기반 강성 물품의 제조를 위한 이러한 마스터배치의 용도 및 이러한 물품의 인장, 충격 및 생분해성 특성의 평가.

[0563] 3.1 - 액체 조성물을 사용한 마스터배치의 제조

[0564] 마스터배치는 폴리카프로락톤(PCL) 중합체의 펠렛(Capa™ 6500, 제조사: Perstorp) 및 표 24에 기재된 액체 또는 고체 효소 조성물을 사용하여 제조하였다. 액체 조성물 LC-1 및 고체 조성물 SC-1은 실시예 2.1에 상세히 기재된 바와 동일한 방식으로 제조되었다.

[0565] [표 24]

[0566] 마스터배치 제조에 사용되는 효소 조성물

효소 조성물	액체 조성물 LC-1	고체 조성물 SC-1
수성 용매(물)	53.8%	3.2%
하기 성분을 포함하는 건조물 :	하기 %를 포함하는 46.2% :	하기 %를 포함하는 96.8% :
• 담체 (아라비아 검) • 생물학적 개체 • 폴리올 및 염을 포함하는 기타 성분	- 22.4% - 19.8% - 4%	- 77.4% - 19.4%

[0567] %는, 최종 액체 조성물의 총 중량을 기준으로 하여, 중량 기준으로 주어진다.

[0568] PCL 및 액체 조성물 LC-1을 포함하는 마스터배치 MB-LC1은 12 개의 구역 Z1 내지 Z12를 포함하는 이축 압출기 Clextral Evolum 25 HT를 사용하여 제조되었으며, 상기 구역들의 온도는 독립적으로 제어 및 조절된다. 공정에 사용되는 파라미터는 다음과 같다 : 온도 프로파일 65℃-65℃-65℃-65℃-65℃-65℃-65℃-65℃-65℃-65℃-65℃-50℃, 압출기 스크류 속도 450 rpm, 및 총 유량 40 kg/h. PCL은 구역 1에서 32 kg/h로 도입하고 액체 조성물 LC-1은 정량 펌프(volumetric pump)를 사용하여 구역 5에서 8 kg/h로 도입하였다. 압출된 마스터배치의 총 중량을 기준으로 하여 20 %의 액체 효소 조성물을 PCL에 도입하였다.

[0569] 병행해서, PCL을 포함하는 마스터배치 MB-SC1 및 고체 조성물 SC-1을 하기 파라미터를 갖는 동시회전 이축 압출기(Leistritz ZSE 18MAXX)상에서 제조하였다: 온도 프로파일 70℃-70℃-70℃-70℃-70℃-65℃-65℃-65℃-65℃-65℃, 스크류 속도 150 rpm, 및 총 유량 2 kg/h. 구역 7에서 중량 측정 공급기를 사용하여, 마스터배치의 총 중량을 기준으로 하여, 22 %의 고체 효소 조성물을 PCL에 도입하였다. 두 마스터배치의 냉각 및 과립화 시스템은 실시예 1.2에 상세히 기재된 바와 동일하였다.

[0570] 따라서, 두 마스터배치 MB-LC1 및 MB-SC1은 동일한 효소 농도를 포함한다.

[0571] 3.2 - 사출성형에 의한 본 발명의 강성 플라스틱의 제조

[0572] 사출성형기(KM 50t/ 380 CX ClassiX)를 사용하여 두께가 4mm이고 총 길이가 170mm인 플라스틱 덤벨을 제조하였다.

[0573] 덤벨은 사출 PLA 등급 NatureWorks® Ingeo™ 3251D 및 3.1에 기술된 마스터배치 MB-LC1로부터 제조되었다. 대조군 덤벨은 3.1에 기술된 바와 동일한 PLA 등급 및 마스터배치 MB-SC1로부터 제조되었다. 표준화된 기계적 특성화를 위해 100 % PLA 덤벨도 제조되었다.

[0574] 강성 물품을 제조하기 전에, PLA 및 MB-LC1을 데시케이터를 사용하여 50℃에서 40시간 동안 건조시키고, MB-SC1을 진공 오븐에서 50℃에서 48시간 동안 건조시켰다. 강성 플라스틱 물품은 PLA 기반 매트릭스 95 중량% 및 마스터배치 5 중량%를 사용하여 제조되었다.

[0575] 각각의 물품에 대한 사출성형 파라미터는 표 25에 상세하게 나타내었다:

[0576] [표 25]

[0577] 덤벨 제조를 위한 사출성형 파라미터

	조성	공급 구역으로부터 전면 구역까지, 배럴 구역에서의 설정 온도 (°C)	사출 압력 (bar)	유지 압력 (bar)	성형 주기 (s)	성형 온도 (°C)
RA-LC1	95% PLA + 5% MB-LC1	40/145/150/150/160/160	1000	850	70	30
RA-SC1	95% PLA + 5% MB-SC1	40/145/150/150/160/160	1005	900	70	30

[0578]

[0579] 3.3 - 플라스틱 물품의 인장 및 충격 특성

[0580] 본 발명의 강성 플라스틱 물품 및 고체 조성물로부터 제조된 대조군 플라스틱 물품의 인장 및 충격 특성을 특성화하였다.

[0581] - 인장 시험

[0582] 20 kN 힘 센서가 장착된 Zwick Roell 시험기를 사용하여 인장 시험을 수행하였다. 시험은 ISO 527-1 표준에 따라 수행되었으며, 시험 결과는 표 26에 제시되어 있다.

[0583] [표 26]

[0584] 본 발명의 강성 플라스틱 물품(RA-LC1) 및 대조군(RA-SC1)의 인장 특성

샘플	탄성 계수 (GPa)	최대 응력 σ_m (MPa)	최대 응력에서의 변형률 ϵ_m (%)	파단 응력 σ_b (MPa)	파단 변형률 ϵ_b (%)
RA-LC1	2.2	55	3	55	3
RA-SC1	2.2	56	3	57	3

[0585]

[0586] 액체 조성물로부터의 마스터배치로부터 제조된 강성 물품은 측정된 기계적 특성에 유의한 차이를 나타내지 않으며, 이는 액체 조성물의 사용이 본 발명의 강성 물품의 탄성 계수, 최대 응력, 최대 응력에서의 변형률, 파단 응력 및 파단 변형률에 심각한 영향을 미치지 않음을 나타낸다.

[0587] - 샤르피 충격 시험

[0588] Zwick 진자 충격 시험기를 사용하여 NF EN ISO 179-1 표준에 따라 시험을 수행하였다. 가열된 절단 플라이어를 사용하여 사출된 시험편으로부터 시험 바(bar)를 절단하였다. 바 치수는 4 mm * 10 mm * 80 mm이다. 시험 결과는 표 27에 제시되어 있다.

[0589] [표 27]

[0590] 본 발명의 강성 플라스틱 물품(RA-LC1) 및 대조군(RA-SC1)의 충격 특성

샘플	충격 강도 (KJ/m ²)
RA-LC1	21.81
RA-SC1	15.19

[0591]

[0592] 생물학적 개체의 액체 조성물로부터 제조된 본 발명의 강성 물품은 고체 생물학적 개체 조성물로부터 제조된 것보다 우수한 내충격성을 나타낸다. 이는 분명히 플라스틱 물품에 생물학적 개체가 잘 분포되어 있기 때문이다.

[0593] 3.4 - 해중합 시험:

[0594] 액체 조성물로부터 제조된 사출 강성 물품 RA-LC1에 대해 생분해성 시험이 수행되었다. 먼저, 강성 물품을 곱게 분쇄하고, 액체 질소에 침지시킨 다음 500 μ m 그리드가 장착된 고속 원심 분쇄기 ZM 200 RETSCH를 사용하여 분쇄한다. 이 분말 100mg을 계량하여 투석 튜브에 도입하여 그 안에 두었다. 튜브를 50 mL의 0.1M 트리스 완충제 pH 9.5에 넣었다. Infors HT Multitron Pro 배양 진탕기에서 45°C, 150 rpm에서 각 샘플을 배양함으로써 해중합을 시작하였다. 1 mL의 완충액 분취액을 정기적으로 샘플링하고 0.22 μ m 시린지 필터에서 여과하고, 샘플을 Aminex HPX-87H 컬럼을 갖는 고성능 15 액체 크로마토 그래피(HPLC)로 분석하여 락트산(LA) 및 락트산 이량체의 유리를 모니터링하였다. 사용된 크로마토그래피 시스템은 펌프 모듈, 오토샘플러, 50°C로 온도조절된 컬럼 오븐, 및 220nm에서의 UV 검출기를 포함하는 Ultimate 3000 UHPLC 시스템(Thermo Fisher Scientific, Inc., 미국 매사추세츠 주 월섬 소재)이었다.

[0595] 용출제는 5mM H₂SO₄이었다. 주입은 20 μ L의 샘플이었다. LA는 상업적 LA로부터 제조된 20개의 표준 곡선에 따라 측정되었다.

[0596] 강성 물품의 해중합 수준은 48시간 후 약 10 %에 도달하여, 생물학적 개체가 최종 플라스틱 물품에서 폴리에스테르 분해 활성을 보유함을 보여준다.

[0597] 실시예 4 - 액체 조성물을 사용한 마스터배치의 제조, 본 발명의 강성 시트의 제조를 위한 이러한 마스터배치의 용도 및 이러한 시트의 인장, 충격 및 분해성 특성의 평가.

[0598] 4.1 - 액체 조성물을 사용한 마스터배치의 제조

[0599] 마스터배치 조성물은 폴리카프로락톤(PCL) 중합체의 펠렛(CapaTM 6500, 제조사: Perstorp) 및 실시예 3.1에 기술된 액체 효소 조성물 LC-1을 사용하여 제조하였다. 마스터배치는 12개의 구역 Z1 내지 Z12를 포함하는 동시 회전 이축 압출기 CLEXTRAL EV25HT를 사용하여 제조되었으며, 상기 구역들의 온도는 독립적으로 제어 및 조절된다.

[0600] PCL은 구역 1에서 16 kg/h로 도입되고, 액체 조성물은 연동 펌프를 사용하여 구역 5에서 4 kg/h로 도입되며, 구역들은 표 27에 따라 가열된다. 마스터배치의 총 중량을 기준으로 하여, 20 %의 액체 조성물 LC가 PCL에 도입되었다. 이러한 마스터배치를 MB-LC2로 표기한다.

[0601] [표 27]

[0602] 마스터배치의 제조를 위한 압출기 온도 설정

	구역	Z1	Z2	Z3	Z4	Z5	Z6	Z7	Z8	Z9	Z10	Z11	Z12
MB-LC2	온도	90	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65

[0603]

[0604] 마스터배치에서의 효소 활성은 실시예 1.2에 기재된 프로토콜에 따라 결정되었다. 마스터배치에서 활성 효소의

질량과 이론적 효소 질량을 비교하면 마스터배치에서의 잔류 활성의 %를 결정할 수 있다.

[0605] 4.2 - 본 발명의 생분해성 플라스틱 시트의 제조

[0606] 450 μ m 두께의 플라스틱 시트를 제조하기 위해 열성형 PLA 등급인 Total Corbion Luminy® LX175를 사용하여 표준화된 충격 및 인장 특성 및 생분해성 시험을 실시하였다.

[0607] 플라스틱 시트 제조의 경우, 온도가 독립적으로 제어 및 조절되는 4개의 구역 Z1 내지 Z4를 포함하며 직경이 45 이고 1.5 mm 명목 개구에서 조절 가능한 립(lip)이 장착된 220 mm의 평평한 다이 및 3개의 실린더 캘린더를 갖는 압출기 FAIREX가 사용되었다.

[0608] 압출 및 캘린더링 전에, MB-LC2 및 PLA를 건조시키고 함께 혼합하였다. MB-LC2를 진공 오븐에서 40℃에서 20 시간 동안 건조시키고, PLA를 데시케이터에서 40℃에서 4시간 동안 건조시켰다.

[0609] PLA에 첨가된 0 %(음성 대조군), 5 % 또는 10 %의 MB-LC2로부터 수득된 시트를 각각 S0, S5 및 S10으로 표기하였다. 압출 및 캘린더링 파라미터는 표 28에 상세하게 나타내었다.

[0610] [표 28]

[0611] 시트 제조를 위한 압출기 및 캘린더 설정

	S0	S5	S10
조성	100% PLA	95% PLA + 5% MB-LC	90% PLA + 10% MB-LC
Z1로부터 Z4 까지, 압출기 구역에서의 설정 온도 (°C)	165 – 165 – 180 – 180	160 – 170 – 175 – 175	160 – 165 – 170 – 170
스크류 속도 (rpm)	50	50	49
압력 (bar)	150.5	154	150.5
다이 온도 (°C)	175	170	165
립 개구 (mm)	0.6	0.6	0.6
실린더 온도 (°C)	40	40	40
유량 (kg/h)	24.5	23	23

[0612] 4.3 - 플라스틱 시트의 생분해성의 평가

[0613] 플라스틱 시트의 생분해성을 평가하기 위해, 실시예 3.4에 이미 기재된 프로토콜에 따라 해중합 시험을 수행하였다.

[0614] 8일 후, 시트 S0, S5 및 S10의 분말은 각각 0.08 %, 0.77 % 및 13.0 %의 PLA 해중합율을 나타내는데, 이는 생물학적 개체가 본 발명의 최종 플라스틱 물품(S5와 S10)에서 폴리에스테르 분해 활성을 유지함을 나타낸다.

[0615] 4.4 - 플라스틱 시트의 닥트-시험 특성

[0616] 충격 시험은 단계 방법을 사용하여 NF EN ISO 7765-1에 따라 수행하였다. 이 표준에 따르면, 샘플은 플라스틱 시트에서 직접 절단된다. 시험은 Labthink BMC-B1 닥트-시험기를 사용하여 수행되었으며, 결과는 표 29에 제시되어 있다.

[0617] [표 29]

[0619] 플라스틱 시트의 충격 특성

	m50 (kg)	E50 (J)
S0	0.158	1.0
S5	0.293	1.9
S10	0.353	2.3

[0620]

[0621] 충격 시험의 결과는 액체 조성물로부터 제조된 본 발명의 시트(S5 및 S10)가 100 % PLA로 제조된 대조군 S0에 비해 내충격성이 개선되었음을 보여준다.

[0622] 4.5 - 플라스틱 시트의 인장 특성

[0623] 인장 시험은 20 kN 힘 센서가 장착된 Zwick Roell 시험기를 사용하여 수행하였다. 시험은 NF EN ISO 527-1 표준에 따라 수행되었다. 측정된 인장 특성은 표 30에 제시되어 있다.

[0624] [표 30]

[0625] 플라스틱 시트의 인장 특성

	시험 방향 - 두께	탄성 계수 (GPa)	최대 응력 σ_m (MPa)	최대 응력에서의 변형률 ϵ_m (%)	파단 응력 σ_b (MPa)	파단 변형률 ϵ_b (%)
S0	MD - 452 μ m	1.91	68	4	60	6
	TD - 452 μ m	1.89	66	3.6	66	3.6
S5	MD - 462 μ m	1.79	61	3.9	56	4.5
	TD - 464 μ m	1.70	58	3.7	56	3.8
S10	MD - 485 μ m	1.94	63	4	60	4.3
	TD - 474 μ m	1.65	45	3	18.3	17

[0626]

[0627] 순수한 PLA 시트(S0)와 비교하면, 액체 조성물 및 PCL로부터 제조된 마스터배치 자체로부터 제조된 시트는 PLA 기반 시트에 이러한 마스터배치의 혼입이 증가함에 따라 가요성의 개선을 나타내면서, 의도하는 용도에 필요한 충분한 강성도를 유지한다.

[0628] 실시예 5 - 액체 조성물을 사용한 마스터배치의 제조, PCL 및 PLA를 포함하는 본 발명의 필름의 제조를 위한 이러한 마스터배치의 용도

[0629] 5.1 - 액체 조성물의 제조

[0630] 액체 형태로 판매되는 상업적 프로테아제인 Savinase® 16L(Novozymes)을 사용하여 상이한 액체 조성물들을 제조하였다.

[0631] 액체 조성물 D, E, F 및 G는 실시예 1.1에 기술된 방법: 3.5Kd 멤브레인 상에서 상업적 Savinase® 16L의 한외 여과 및 정용여과에 따라 수득되었으며, 여기서 아라비아 검이 담체로서 첨가된다. 액체 형태로 판매되는 상업적 Savinase® 16L은 액체 조성물 H에 해당하며 음성 대조군으로 사용된다. 이러한 조성물은, 액체 조성물 및 물의 총 중량을 기준으로 하여, 50 중량% 초과 폴리올을 담체로서 포함한다.

[0632] 다양한 액체 조성물들에 대한 설명은 표 31에서 요약하였다.

[0633] [표 31]

[0634] 액체 조성물 (LC-D, LC-E, LC-F 및 LC-G) 및 음성 대조군 (LC-H)의 설명

	LC-D	LC-E	LC-F	LC-G	LC-H 상업적 Savinase 16L (음성 대조군)
하기 성분을 포함하는 건조물(%):	하기 %를 포함하는 25.4%:	하기 %를 포함하는 46.9%:	하기 %를 포함하는 66.0%:	하기 %를 포함하는 48.7%:	하기 %를 포함하는 75%:
- PLA 해중합효소 활성을 갖는 생물학적 개체	- 10.9%	- 21.9%	- 31.7%	- 6.9%	- 4.5%
- 담체	- 12.3%	- 23.1%	- 31.8%	- 40.3%	- 0%
- 폴리올 및 염을 포함하는 기타 성분	- 2.2%	- 1.9%	- 2.5%	- 1.5%	- 70.5%
수성 용매(물)	74.6%	53.1%	34%	51.3%	25%
총	100%	100%	100%	100%	100%

[0635] %는, 최종 액체 조성물의 총 중량을 기준으로 하여, 중량 기준으로 주어진다.

[0636] 5.2 - 5.1의 조성물을 사용한 마스터배치의 제조

[0637] 마스터배치 조성물은 실시예 1.2와 동일한 배합기를 사용하여 폴리카프로락톤(PCL) 중합체의 펠렛(Capa™ 6500, 제조사: Perstorp) 및 실시예 3.1에 기재된 조성물로부터 제조되었다.

[0638] 이 실험에 따르면, 80 중량%의 PCL이 20 중량%의 액체 조성물과 함께 압출되었다. 각각의 압출된 마스터배치에 사용된 파라미터는 표 32에 요약되어 있다.

[0639] [표 32]

[0640] 배합 공정의 온도 프로파일 및 공정 파라미터

마스터배치 조성		온도 프로파일 (°C) Z1 내지 Z10	중합체		액체 조성물		스크류 속도 (rpm)
			도입 구역	유량 (kg/h)	도입 구역	유량 (kg/h)	
MB4	PCL/ LC-D (80/20)	70-70-70-70- 70-65-65-65- 65-65	Z2	1.99	Z0	0.51	150
MB5	PCL/ LC- E (80/20)	70-70-70-70- 70-65-65-65- 65-65	Z2	2.64	Z0	0.66	150
MB6	PCL/ LC-F (80/20)	70-70-70-70- 70-65-65-65- 65-65	Z2	1.28	Z0	0.32	150
MB7	PCL/ LC-G (80/20)	70-70-70-70- 70-65-65-65- 65-65	Z2	2.32	Z0	0.58	150
MB8 (음성 대조군)	PCL/ LC-H (80/20)	70-70-70-70- 70-65-65-65- 65-65	Z2	2.16	Z0	0.54	150

[0641]

[0642] 상기 마스터배치의 효소 활성은 실시예 1.2에 기재된 프로토콜을 사용하여 추가로 결정되었다. 마스터배치에서 활성 효소의 질량과 이론적 효소 질량을 비교하면 마스터배치에서의 잔류 활성의 %를 결정할 수 있다. 제조된 마스터배치의 잔류 활성은 표 33에 요약되어 있다.

[0643] [표 33]

[0644] 본 발명의 액체 조성물을 함유하는 마스터배치의 잔류 활성

	MB4	MB5	MB6	MB7	MB8 (음성 대조군)
	PCL/LC-D	PCL/LC-E	PCL/LC-F	PCL/LC-G	PCL/ LC-H
잔류 활성 (%)	22.8% +/-0.2%	85.1% +/-9.5%	67.3% +/-6.3%	71.7% +/-9.0%	0%

[0645]

[0646] 액체 조성물(LC-D 내지 LC-G)로 제조된 모든 마스터배치는 높은 잔류 활성을 나타낸다. 반대로, Savinase 16L 을 함유하고 음성 대조군에 해당하는 MB8은 어떠한 잔류 활성도 나타내지 않았다. 이러한 결과는 이미 기재된 상업적 제제와 비교하여 특정 담체를 포함하는 액체 조성물의 압출 공정에서의 이점을 확인시켜 준다.

[0647] 유사한 수분 함량(또는 유사한 건조물)을 갖지만 생물학적 개체 함량이 상이한 MB5 및 MB7은 동등한 잔류 활성을 나타낸다. 이러한 결과는 연관된 생물학적 개체의 %와 상관 없이 생물학적 개체의 보호가 동등하다는 것을 나타내는 경향이 있다.

[0648] 추가로, MB5, MB6 또는 MB7을 제조하는 데 사용된 조성물과 비교하여 가장 높은 함량의 물을 함유하는 조성물로

부터 제조된 MB4는 가장 낮은 잔류 활성을 나타낸다. 이러한 결과는, 액체 조성물에 도입된 생물학적 개체의 양과는 상관 없이, 수성 용매의 양이 70 % 미만, 60 % 미만인 경우 및/또는 건조물의 양이 30 % 초과, 바람직하게는 40 % 초과하는 경우 생물학적 개체의 보호가 증가함을 나타내는 경향이 있다.

[0649] 5.3 - 본 발명의 생분해성 플라스틱 필름의 제조

[0650] 실시예 5.2의 과립화된 마스터배치 조성물 MB4, MB5 및 MB6을 압출 공정을 통해 본 발명의 생분해성 폴리락트산 기반 플라스틱 물품을 제조하는데 사용하였다. 상기 플라스틱 물품의 생분해성을 추가로 시험하였다.

[0651] PLA 기반 매트릭스의 제조

[0652] PLA 기반 매트릭스는 실시예 1.2에 기재된 이축 압출기를 사용하여 압출되었다. 이 매트릭스의 조성은 42.3 중량%의 PLA 4043D(제조사: NatureWorks), 51.7 중량%의 PBAT PBE006(제조사: NaturePlast) 및 6 중량%의 CaCO₃(제조사: OMYA)이다. 모든 재료는 압출 전에 건조되었다. PLA 및 PBAT를 데시케이터에서 각각 60℃ 및 40℃에서 약 5 시간 동안 건조시켰다. 탄산칼슘은 40℃ - 40 mb에서 16 시간 동안 진공 오븐을 사용하였다.

[0653] 압출기의 10개 구역에서 온도를 185℃로 설정하였다. 스크류 속도는 175 rpm이고, 총 입력 질량 유량은 약 5 kg/h이었다. CaCO₃를 중량 측정 공급기를 사용하여 용융된 중합체에 구역 7에서 도입하여 PLA 기반 매트릭스를 수득하였다. 제조된 압출물을 펠렛화 전에 냉수조에서 냉각시켰다.

[0654] 마스터배치

[0655] 실시예 5.2에 기재된 마스터배치 MB4-MB5-MB6은 본 발명의 플라스틱 필름을 제조하는 데 사용된다.

[0656] 필름 취입성형 단계

[0657] 필름 취입성형 압출 전에, 마스터배치 및 PLA 기반 매트릭스를 진공 오븐에서 50℃-40 mb에서 15시간 동안 건조시켰다. 모든 필름에 동일한 양의 효소를 도입하기 위해, 마스터배치에서의 이론적 효소 질량을 기준으로 하여, 그리고 표 34에 따라 블렌드를 제조하였다. 필름 E 및 F의 경우, 모든 필름에서 동일한 조성을 얻기 위해 PCL 6500(이 또한 동일한 조건에 따라 건조되었다)을 첨가할 필요가 있었다.

[0658] [표 34]

[0659] 제조된 필름의 조성

필름 참조	PLA 기반 매트릭스	MB4 PCL/LC-D	MB5 PCL/LC-E	MB6 PCL/LC-F	PCL 6500
필름 D (P1340/Fi-01)	90%	10%	-	-	-
필름 E (P1341/Fi-01)	90%	-	4.2%	-	5.8%
필름 F (P1342/Fi-01)	90%	-	-	4.8%	5.2%

[0660] 취입성형은 실시예 1.3에 기술된 동일한 기계 및 파라미터를 사용하여 구현되었다.

[0662] 5.4 - 생분해성의 시험

[0663] 생분해성 시험은 실시예 1.4에 기재된 프로토콜에 따라 실시예 5.3에서 제조된 플라스틱 필름에 대해 수행되었다.

[0664] 플라스틱 필름의 가수분해는 방출된 LA 및 LA의 이량체를 기준으로 계산되었다. 분해 %는 필름에서 PLA의 %와 관련하여 계산된다.

[0665] 4일 후, 필름의 해중합 결과를 표 35에 나타낸다.

[0666] [표 35]

[0667] 액체 조성물 LC-D, LC-E, 및 LC-F로부터 제조된 마스터배치 자체로부터 제조된 본 발명의 필름의 해중합 비교

	4 일 후 해중합
필름 D - MB4 (PCL/LC-D) 포함	15.3%
필름 E - MB5 (PCL/LC-E) 포함	23.7%
필름 F - MB6 (PCL/LC-F) 포함	44.7%

[0668]

[0669] 본 발명의 모든 필름은 활성 효소의 존재를 나타내는 높은 해중합율을 나타낸다. 액체 제제가 건조물을 더 많이 함유할수록, 본 발명의 필름에서 더 높은 분해 수율에 도달한다. 이러한 결과는 본 발명의 조성물에서 건조물이 많을수록 두 압출 공정(마스터배치 제조 및 플라스틱 물품 제조) 동안 생물학적 개체를 더 잘 보호한다는 것을 확인시켜 준다.

[0670] 실시예 6 - 액체 조성물을 사용한 마스터배치의 제조, PLA를 포함하는 본 발명의 필름을 제조하기 위한 이러한 마스터배치의 용도

[0671] 6.1 - 본 발명의 조성물 및 PLA를 사용한 마스터배치의 제조 및 이러한 마스터배치의 잔류 활성의 평가

[0672] 마스터배치를 제조하기 위해 실시예 3.1로부터의 액체 조성물 LC-1 및 2 가지 등급의 폴리락트산(PLA)을 사용하였다: Total Corbion으로부터의 비정질 등급 Luminy LX930U (140 °C 미만의 용융 온도) 및 NatureWorks로부터의 반결정질 등급 Ingeo™ 바이오폴리머 4043D(140 °C 이상의 용융 온도).

[0673] MB-PLA1, MB-PLA2 및 MB-PLA3으로 표기된 폴리락트산 기반 마스터배치를 스크류 속도가 150 rpm이고 총 유량이 2 kg/h인 동시회전 이축 압출기(Leistritz ZSE 18MAXX) 상에서 제조하였다. 압출 온도는 하기 표 36에 상세하게 나타내었다. PLA를 비가열 공급 구역(Z0)에서 도입하고, LC-1을 브라벤더 펌프를 사용하여 Z6에서 도입하였다. 마스터배치 둘 다의 냉각 및 과립화 시스템은 실시예 1.2에 상세하게 기재한 바와 동일하다. 또한, 마스터배치의 조성은 표 36에 제시되어 있다.

[0674] [표 36]

[0675] 배합 공정의 온도 프로파일 및 공정 파라미터

	조성	구역	Z1	Z2	Z3	Z4	Z5	Z6	Z7	Z8	Z9	Z10 (다이)
MB-PLA1	80% PLA LX930 U + 20% LC-1	온도	135 °C	135° C	135° C	135° C	135° C	120° C	120° C	120° C	120 °C	120 °C
MB-PLA2	90% PLA LX930 U + 10% LC-1	온도	135 °C	135° C	135° C	135° C	135° C	120° C	120° C	120° C	120 °C	120 °C
MB-PLA3	90% PLA 4043D + 10% LC-1	온도	145 °C	145° C	145° C	145° C	145° C	130° C	130° C	130° C	130 °C	130°C

[0676]

[0677] 생분해성 시험은 실시예 3.4에 설정된 프로토콜에 따라 상기 제조된 마스터배치를 사용하여 수행되었으며, 24 시간 후 해중합 수준은 표 37에 제시되어 있다.

[0678] [표 37]

[0679] 마스터배치의 해중합 수준

	24 시간 후 해중합 수준
MB-PLA1	92.70%
MB-PLA2	84.60%
MB-PLA3	10.50%

[0680]

[0681] 융점이 더 낮은 PLA LX930U를 기반으로 하는 마스터배치(MB-PLA1 및 MB-PLA2)는 더 높은 압출 온도가 사용된 PLA4043D를 기반으로 한 MB-PLA3에 비해 (동등한 양의 생물학적 개체에서조차) 더 높은 해중합 수준을 나타내었다. 따라서, 액체 조성물 LC-1에서 효소의 활성은 140 °C 미만의 용융 온도를 갖는 PLA를 사용하여 더 낮은 공정 온도에서 유의적으로 양호하게 유지된다.

[0682] 6.2 - 필름의 제조 및 생분해성의 평가

[0683] MB-PLA1 또는 MB-PLA2, 및 실시예 1.3으로부터의 PLA 기반 매트릭스(42.3 중량%의 PLA 4043D(제조사: NatureWorks), 51.7 중량%의 PBAT PBE006(제조사: NaturePlast) 및 6 중량%의 CaCO₃(제조사: OMYA))를 필름의 제조에 사용하였다. 필름 취입성형 압출 전에, 마스터배치 및 PLA 기반 매트릭스를 진공 오븐에서 60°C에서 5 시간 동안 건조시켰다. 제조된 블렌드의 조성은 표 38에 제시되어 있다.

[0684] [표 38]

[0685] 제조된 필름의 조성

필름	PLA 기반 매트릭스	MB-PLA1	MB-PLA2
필름 7	90%	10	-
필름 8	90%	-	10
필름 9	80%	-	20

[0686]

[0687] 사용된 필름 취입성형 라인 및 설정 온도는 실시예 1.3과 동일하다. 설정된 스크류 속도는 60 rpm이었다. 냉각 공기 진폭 및 연신 속도를 조절하여 200 mm의 버블 폭, 15 내지 20 μ m의 막 두께를 수득하였다.

[0688] 생분해성 시험은 실시예 1.4에 설정된 프로토콜에 따라 상기 제조된 필름에 대해 수행되었으며, 26 일 후의 해중합 수준이 표 39에 제시되어 있다.

[0689] [표 39]

[0690] 필름의 해중합 수준

필름	26 일 후 해중합%
필름 7	13.4%
필름 8	5.5%
필름 9	8.6%

[0691]

[0692] 140 °C 미만의 용융 온도를 갖는 PLA 및 본 발명의 조성물을 포함하는 마스터배치로부터 제조된 필름은 모두 수성 매질에서의 분해를 나타내었다. 필름 7과 필름 9는 동일한 양의 생물학적 개체를 포함하지만, 가장 농축된 마스터배치(20 %의 LC-1로부터 제조된 MB-PLA1)를 기반으로 한 필름 7은 10 %의 LC-1로부터 제조된 MB-PLA2을 기반으로 한 필름 9보다 더 높은 수준의 분해를 나타낸다. 그러나, 그 결과는 본 발명의 액체 조성물이 140 °C 초과의 용점을 갖는 부분적으로 또는 완전히 용융된 중합체에 도입되기에 적합하다는 것과 생물학적 개체가 여전히 마스터배치에서 중합체 분해 활성을 보존한다는 것을 보여준다.

[0693] 실시예 7 - 3D 프린팅에 의해 PLA 및 PCL을 포함하는 본 발명의 강성 플라스틱 물품의 제조

[0694] 7.1 - 액체 조성물을 사용한 마스터배치의 제조 및 이러한 마스터배치의 잔류 활성의 평가

[0695] 실시예 3.1로부터의 액체 조성물 LC-1이 마스터배치 제조에 사용되었다. 실시예 1.2와 동일한 압출기 및 동일한 파라미터를 사용하여 90 %의 PCL(CapaTM 6500, 제조사: Perstorp) 및 10 %의 액체 조성물 LC-1로 구성된 마스터배치(MB9로 표기됨)를 제조하였으며, 스크류 속도 150 rpm 및 총 유량 2 kg/h가 설정되었다.

[0696] 마스터배치에서의 효소 활성은 실시예 1.2에 기재된 프로토콜에 따라 결정되었다. MB9의 잔류 활성은 87 %이다.

[0697] 7.2 필라멘트 제조, 및 PLA 및 PCL을 포함하는 강성 플라스틱 물품의 3D 프린팅

[0698] PLA 기반 필라멘트는 NatureWorks로부터의 Ingeo™ 바이오폴리머 4043D를 사용하여 제조하였다. 필라멘트 압출 전에, 마스터배치 MB9 및 PLA를 진공 오븐에서 50 °C에서 15 시간 동안 건조시켰다. 마스터배치는 30 %/70 % 중량비로 PLA와 건식 혼합된 후 단축 압출기(Scamex-Rheoscam, Ø 20-11 L/D)에서 압출되는데, 이때 상기 압출기의 3개 구역은 100°C-170°C-190°C로 설정되고 다이는 180°C로 설정되었다. 47 rpm의 스크류 속도를 사용하였다. 압출물을 가압 공기로 냉각시키고, 필라멘트의 최종 직경은 약 1.75 mm이었다.

[0699] 데카르트(cartesian) 타입 프린터를 사용하였다. 상기 프린터 Neocore 모델은 최대 200°C까지 가열할 수 있는 30 x 30 cm의 현무암 플레이트 및 최대 400°C까지 가열할 수 있는 BondTech 필라멘트 시스템이 장착된 단일 노즐 E3D를 갖는다. 3D 프린팅 시험은 ISO 537-2에 따라 5A 인장 시험편 형상을 사용하여 수행되었다. 3D 프린팅

파라미터는 표 40에 상세하게 기재되어 있다.

[표 40]

3D 프린팅 파라미터

노즐 직경	0.4 mm
층 두께	0.2 mm
노즐 온도	170°C
플래토 온도	40°C
프린팅 속도	65 to 70 mm/s
시험편 치수	75x12.5x2 mm (부피 = 1.203 cm ³)

7.3 해중합 시험

해중합 시험은 실시예 3.4에서와 동일한 프로토콜을 사용하여 100 mg의 미분된 5A 인장 시험편(1 mm 그리드)에 대해 수행되었다. 8일 후 45 °C에서 완충액 pH 9.5에서 시험편의 해중합이 11 %에 도달하였다(투석 시스템). 해중합 결과는 생물학적 개체가 3D 프린팅 동안 고온에서 2차 가열한 후에도 본 발명의 조성물로부터 제조된 3D 프린팅된 플라스틱 물품에서 중합체 분해 활성을 유지한다는 것을 확인시켜 준다.